

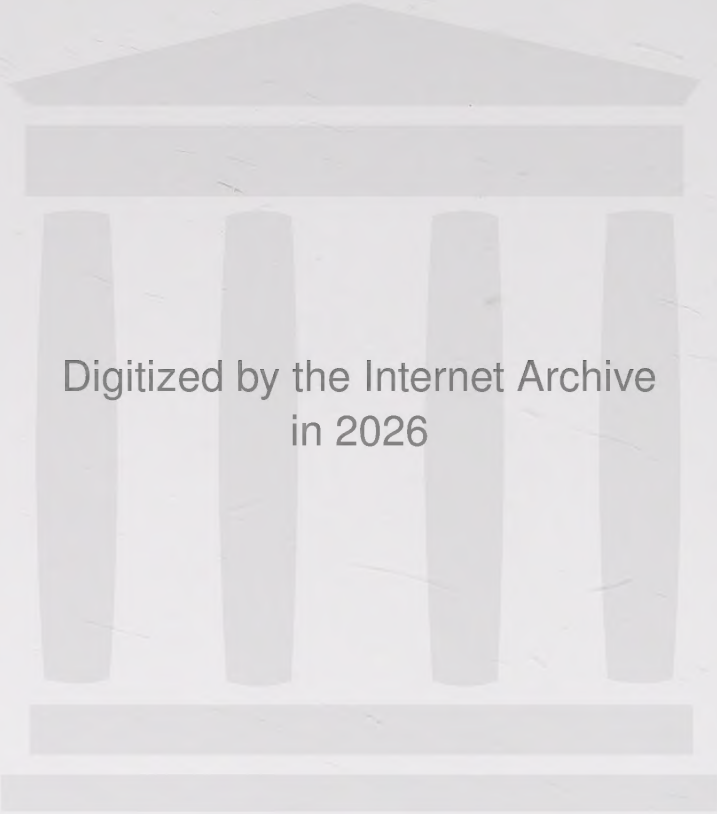
Blei-organische Kettenmoleküle

Dissertation
zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaft“
am Fachbereich Chemie
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

Norbert Peter Kleiner
geb. in Neustadt an der Weinstraße

Mainz, 1984





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554402_0012

BLEI-ORGANISCHE KETTENMOLEKÜLE

DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DES GRADES

"DOKTOR

DER NATURWISSENSCHAFT"

AM FACHBEREICH CHEMIE

DER JOHANNES GUTENBERG-UNIVERSITÄT

IN MAINZ

NORBERT PETER KLEINER

GEB. IN NEUSTADT AN DER WEINSTRASSE

MAINZ, 1984

Dekan:

Prof. Dr. G. Strobl

1. Berichterstatter: Prof. Dr. M. Dräger

2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Gattow

3. Berichterstatter: Prof. Dr. F. Huber, Dortmund

Tag der mündlichen Prüfung:

07. Mai 1984

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Herrn Professor Dr. M. Dräger in der Zeit von Mai 1979 bis Dezember 1983 im Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz angefertigt.

Herrn Professor Dr. M. Dräger möchte ich herzlich dafür danken, daß er mir bei Auswahl und Bearbeitung des Themas weitgehend freie Hand ließ, daß ich jedoch, wann immer notwendig, auf seinen Rat und seine Unterstützung zählen konnte.

Herrn Dr. B. Mathiasch und Herrn W. Pracht danke ich für die Aufnahme der NMR- und Massenspektren.

Dem Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie sei für die zur Verfügung gestellten Mittel gedankt.

Abkürzungen und Indices

Zur Straffung des Textes und der Reaktionsgleichungen werden in dieser Arbeit einige häufig wiederkehrende Begriffe durch Kurzformen wiedergegeben. Ihre Bedeutungen sind nachstehend erläutert.

Substituenten

Me	=	Methyl
Et	=	Ethyl
c-Hex	=	Cyclohexyl
Ph	=	Phenyl
Tol	=	Tolyl (ortho oder para)
o-Tol	=	ortho-Tolyl
p-Tol	=	para-Tolyl
OAc	=	Acetat
X	=	Halogen

Lösungsmittel und NMR-Standards

Benzol-D ₆	=	Hexadeutero-Benzol
THF	=	Tetrahydrofuran
TML	=	Tetramethylplumban
TMS	=	Tetramethylsilan

Indices

- a) = Fußnote
- 3) = Literaturzitat

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

1.	Übersicht über die bleiorganischen Verbindungen der IVB-Metalle.....	1
1.1.	Einleitung.....	1
1.2.	Ketten mit Pb-Pb-Bindung.....	2
1.2.1.	Diplumbane.....	2
1.2.2.	Höhere Plumbanhomologe.....	4
1.2.3.	Farbe und Thermochromie.....	5
1.3.	Bleiorganyle mit Pb-Sn, Pb-Ge und Pb-Si-Bindung.....	6
1.3.1.	Pb-Sn-Verbindungen.....	6
1.3.2.	Pb-Ge-Verbindungen.....	6
1.3.3.	Pb-Si-Verbindungen.....	7
1.4.	Die Stabilität bleiorganischer Kettenmoleküle.....	7
1.5.	Strukturuntersuchungen an bleiorganischen Kettenmolekülen.....	9
1.6.	Übersicht über die bekannten Bleiorganyle mit Pb-Pb-, Pb-Sn-, Pb-Ge- und Pb-Si-Bindung..	9
2.	Problemstellung der vorliegenden Arbeit.....	14
3.	Diskussion der Darstellungsreaktionen.....	15
3.1.	Die Knüpfung der Pb-Sn-, Pb-Ge- und Pb-Si-Bindung.....	16
3.2.	Asymmetrisch substituierte Diplumbane.....	19
3.2.1.	Umsetzung von Plumbyllithiumverbindungen mit Monohalogenplumbanen.....	19
3.2.2.	Versuch der selektiven Pb-Pb-Spaltung an Pb_2Ph_6	21
3.3.	Triplumbane.....	22
3.3.1.	Versuchte Darstellung von Octaphenyltriplumban.....	22

3.3.2.	Versuchte Darstellung von Octa-p-tolyl-triplumban.....	24
3.3.3.	Darstellung von Octa-o-tolyltriplumban.....	24
3.3.4.	Darstellung von Octa-c-hexyltriplumban.....	25
3.3.5.	Versuchte Darstellung gemischt substituierter Triplumbane vom Typ $R_3Pb-PbR'_2-PbR_3$	27
3.4.	Experimenteller Teil.....	28
3.4.1.	Ausgangsmaterialien und Literaturpräparate...	28
3.4.1.1.	Verbindungen vom Typ Pb_2R_6 und PbR_4	29
3.4.1.2.	Halogen- und acetatsubstituierte Pb-, Sn-, Ge- und Si-Organyle.....	29
3.4.1.3.	Plumbyl- und Silyllithiumverbindungen.....	30
3.4.1.4.	Tetrakis(triphenylplumbyl)plumban.....	31
3.4.2.	Gemeinsame Reaktionsbedingungen bei der Darstellung der Endprodukte.....	32
3.4.3.	Versuchsvorschriften zu Kapitel 3.1.....	32
3.4.3.1.	Darstellung von Triphenylplumbyl-triphenylstannan.....	32
3.4.3.2.	Darstellung von Tri-c-hexylplumbyl-tri-c-hexylstannan.....	33
3.4.3.3.	Darstellung von Triphenylplumbyl-triphenylgerman.....	33
3.4.3.4.	Versuchte Darstellung von Triphenylplumbyl-triphenylsilan aus Ph_3PbLi und Ph_3SiCl ..	33
3.4.3.5.	Versuchte Darstellung von Triphenylplumbyl-triphenylsilan aus Ph_3SiLi und Ph_3PbCl ..	33
3.4.3.6.	Darstellung der kristallinen Mischphase $Pb_2Ph_6 \cdot Si_2Ph_6$ aus Pb_2Ph_6 und Si_2Ph_6	34
3.4.4.	Versuchsvorschriften zu Kapitel 3.2.....	35
3.4.4.1.	Darstellung von Tri-p-tolyl-triphenyldiplumban.....	35
3.4.4.2.	Darstellung von Tri-o-tolyl-triphenyldiplumban.....	35
3.4.4.3.	Darstellung von Tri-o-tolyl-tri-p-tolyl-diplumban.....	35
3.4.4.4.	Umsetzung von Ph_3PbLi mit (c-Hex) $_3PbBr$	36
3.4.4.5.	Umsetzung von (c-Hex) $_3PbLi$ mit (p-Tol) $_3PbCl$	36

3.4.4.6.	Umsetzung von Ph_3PbLi mit $\text{C}(\text{PbPh}_2\text{Br})_4$	36
3.4.4.7.	Umsetzung von Pb_2Ph_6 mit Essigsäure/Acet- anhydrid.....	37
3.4.5.	Versuchsvorschriften zu Kapitel 3.3.....	38
3.4.5.1.	Umsetzung von Ph_3PbLi mit Ph_2PbCl_2	38
3.4.5.2.	Umsetzung von $(\text{p-Tol})_3\text{PbLi}$ mit $(\text{p-Tol})_2\text{PbCl}_2$	38
3.4.5.3.	Darstellung von Octa-o-tolyltriplumban.....	38
3.4.5.4.	Darstellung von Octa-c-hexyltriplumban.....	40
3.4.5.5.	Umsetzung von Ph_3PbLi mit $(\text{c-Hex})_2\text{PbBr}_2$	41
3.4.5.6.	Umsetzung von $(\text{c-Hex})_3\text{PbLi}$ mit Ph_2PbCl_2	41
3.4.6.	Züchtung von Einkristallen.....	42
3.4.6.1.	$\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$ - Kristalle.....	42
3.4.6.2.	$\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_3$ - Kristalle.....	42
3.4.6.3.	$\text{Pb}_2\text{Ph}_6 \cdot \text{Si}_2\text{Ph}_6$ - Mischphase.....	42
3.4.6.4.	$\text{Pb}_2\text{Ph}_3(\text{p-Tol})_3$ - Kristalle.....	43
3.4.6.5.	$\text{Pb}_2(\text{c-Hex})_6$ - Kristalle.....	43
3.4.6.6.	$\text{Pb}_3(\text{c-Hex})_8$ - Kristalle.....	43
3.4.6.7.	$\text{Pb}(\text{PbPh}_3)_4$ - Kristalle.....	44
3.4.7.	Übersicht über die hergestellten Ketten- moleküle.....	45
4.	Spektroskopische Untersuchungen.....	48
4.1.	Massenspektren.....	48
4.1.1.	Fragmentierung von Verbindungen des Typs $\text{Pb}_n\text{R}_{2n+2}$	48
4.1.2.	Fragmentierung von Verbindungen des Typs $\text{R}_3\text{Pb-PbR}'_3$	51
4.1.3.	Fragmentierung von Verbindungen des Typs $\text{R}_3\text{Pb-MR}_3$	52
4.2.	^{13}C -NMR-Spektren.....	53
4.2.1.	Chemische Verschiebung und ^{207}Pb -Kopplung der aromatisch substituierten Diplumbane.....	53
4.2.2.	Chemische Verschiebung und ^{207}Pb -Kopplung der c-Hex-substituierten Verbindungen.....	60

4.3.	^{207}Pb -NMR-Spektren.....	64
4.3.1.	^{207}Pb -NMR-Spektren der symmetrischen Diplumbanmoleküle.....	64
4.3.2.	^{207}Pb -NMR-Spektren der asymmetrischen Diplumbanmoleküle.....	65
4.3.3.	^{207}Pb -NMR-Spektren der Moleküle vom Typ $\text{R}_3\text{Pb-MR}_3$	73
4.3.4.	^{207}Pb -NMR-Spektren der Moleküle mit Pb_3 -Gerüst.....	74
4.4.	Schwingungsspektren.....	77
4.4.1.	Schwingungsspektren der phenylsubstituier- ten Verbindungen.....	78
4.4.2.	Schwingungsspektren der tolylsubstituierten Verbindungen.....	84
4.4.3.	Schwingungsbanden der cyclohexylsubsti- tuierten Verbindungen.....	90
4.5.	UV/VIS-Spektren der gefärbten Plumban- homologen.....	94
4.6.	Zusammenfassung der spektroskopischen Ergebnisse.....	97
5.	Bestimmung der Molekül- und Kristall- strukturen durch Röntgenbeugung.....	99
5.1.	Vermessung der Kristalle.....	99
5.2.	Auswertung der Intensitätsdaten.....	100
5.2.1.	Triphenylplumbyl-triphenylstannan.....	106
5.2.2.	Triphenylplumbyl-triphenylgerman.....	107
5.2.3.	Mischphase Hexaphenyldiplumban-Hexaphenyl- disilan.....	108
5.2.4.	Triphenyl-tri-p-tolyldiplumban.....	109
5.2.5.	Hexa-c-hexyldiplumban.....	112
5.2.6.	Octa-c-hexyltriplumban.....	113
5.2.7.	Mischphase $2\text{Pb}_5\text{Ph}_{12} \cdot \text{Pb}_2\text{Ph}_6 \cdot 3\text{CS}_2$	114

5.3.	Beschreibung der Molekül und Kristallstrukturen.....	118
5.3.1.	Triphenylplumbyl-triphenylstannan.....	118
5.3.1.1.	Molekülstrukturen von $\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$	119
5.3.1.2.	Kristallstruktur von $\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$	122
5.3.2.	Triphenylplumbyl-triphenylgerman.....	124
5.3.2.1.	Molekülstruktur von $\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_3$	125
5.3.2.2.	Kristallstruktur von $\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_3$	127
5.3.3.	Mischphase Hexaphenyldiplumban-Hexaphenyl-disilan.....	129
5.3.3.1.	Molekülstrukturen von $\text{Pb}_2\text{Ph}_6\cdot\text{Si}_2\text{Ph}_6$	130
5.3.3.2.	Kristallstruktur von $\text{Pb}_2\text{Ph}_6\cdot\text{Si}_2\text{Ph}_6$	134
5.3.4.	Triphenyl-tri-p-tolyldiplumban.....	136
5.3.4.1.	Molekülstrukturen von $\text{Pb}_2\text{Ph}_3(\text{p-Tol})_3$	138
5.3.4.2.	Kristallstruktur von $\text{Pb}_2\text{Ph}_3(\text{p-Tol})_3$	138
5.3.5.	Hexa-c-hexyldiplumban.....	141
5.3.5.1.	Molekülstruktur von $\text{Pb}_2(\text{c-Hex})_6$	141
5.3.5.2.	Kristallstruktur von $\text{Pb}_2(\text{c-Hex})_6$	144
5.3.6.	Octa-c-hexyltriplumban.....	146
5.3.6.1.	Molekülstruktur von $\text{Pb}_3(\text{c-Hex})_8$	147
5.3.6.2.	Kristallstruktur von $\text{Pb}_3(\text{c-Hex})_8$	149
5.3.7.	Mischphase $2\text{Pb}_5\text{Ph}_{12}\cdot\text{Pb}_2\text{Ph}_6\cdot 3\text{CS}_2$	151
5.3.7.1.	Molekülstrukturen der Mischphase $2\text{Pb}_5\text{Ph}_{12}\cdot\text{Pb}_2\text{Ph}_6\cdot 3\text{CS}_2$	154
5.3.7.2.	Kristallstruktur von $2\text{Pb}_5\text{Ph}_{12}\cdot\text{Pb}_2\text{Ph}_6\cdot 3\text{CS}_2$...	157
5.4.	Vergleich der Strukturdaten.....	161
6.	Zusammenfassung.....	163
7.	Literaturverzeichnis.....	164

1. Übersicht über die bleiorganischen Verbindungen der IVB-Metalle

1.1. Einleitung

Die erstmalige Formulierung eines Syntheseproduktes als Diplumban erfolgte 1853 durch LÖWIG¹⁾. Bei Einwirken von Ethyliodid auf eine Blei-Natrium-Legierung soll eine Verbindung der Zusammensetzung " $\text{Pb}_2(\text{C}_4\text{H}_5)_3$ " entstehen. Nach neueren Erkenntnissen²⁾ ergibt diese Reaktion jedoch überwiegend Tetraethylplumban, das geringe Mengen Hexaethyldiplumban enthalten kann. Substanzen, die mit Sicherheit Pb-Pb-Bindungen enthalten, wurden erstmals ab 1919 von KRAUSE und Mitarbeitern beschrieben³⁾⁴⁾. Aufgrund ungenauer Molekulargewichtsbestimmungen verwendete man damals allerdings eine Nomenklatur für "dreiwertige" monomere Bleiorganyle, z.B. "Tricyclohexylblei"⁵⁾ anstatt Hexacyclohexyldiplumban. Nach neueren Untersuchungen spricht jedoch nichts mehr dafür, daß solche Verbindungen als Radikale vom Typ $\text{R}_3\text{Pb}\cdot$ vorliegen, auch nicht im Rahmen eines Gleichgewichtes mit $\text{R}_3\text{Pb-PbR}_3$ in verdünnter Lösung^{6)7)8a)}. Fast alle bekannten Diplumbane besitzen sechs gleichartige Substituenten. Zwar wurden Darstellungsversuche für Verbindungen vom Typ $\text{R}_2\text{R}'\text{Pb-PbR}'\text{R}_2$ ¹⁰⁾ und $\text{R}_3\text{Pb-PbR}'_3$ ¹¹⁾ unternommen, doch konnten meist nur Zersetzungsprodukte isoliert werden. Als stabil beschrieben sind nur $\text{Ph}_3\text{Pb-Pb(p-Tol)}_3$ ¹¹⁾¹²⁾ und Produkte der summarischen Zusammensetzung $\text{Pb}_2\text{R}_3(\text{OAc})_3$ ¹³⁾ mit $\text{R} = \text{Ph}^a)$ und p-Tol, die ebenfalls Pb-Pb-Bindungen enthalten sollen.

Darstellungsversuche für Triplumbane sind bisher gescheitert⁸⁾. Die einzige rein isolierte Substanz mit mehr als einer Pb-Pb-Bindung ist das neopentananaloge Tetrakis(triphenylplumbyl)plumban⁸⁾⁹⁾, von WILLEMSSENS 1964 entdeckt. Er stellte auch isostrukturelle Moleküle her, bei denen entweder das zentrale oder die vier peripheren Pb-Atome durch Sn oder Ge ersetzt sind.

Inzwischen wurden noch mehrere, durchweg linear gebaute Ver-

a) Das beschriebene Darstellungsverfahren¹³⁾ erwies sich als nicht reproduzierbar (vgl. Kapitel 3.2.2).

bindungen mit Pb-Sn- und Pb-Ge-Bindung beschrieben. Die erste Veröffentlichung über ein Molekül mit Pb-Si-Bindung erschien 1983¹⁰²⁾.

Zwei Übersichtsartikel erfassen weitgehend vollständig die bleiorganischen Verbindungen mit Pb-Pb-²⁾¹⁴⁾, Pb-Sn- und Pb-Ge-Bindung¹⁴⁾ bis Mitte 1968. Ausführliche Zusammenstellungen von Darstellungsverfahren¹²⁾¹⁵⁾ und neueren spektroskopischen Untersuchungen¹⁵⁾ sind ebenfalls verfügbar. Zwei weitere Artikel über die Bindungsknüpfung zwischen IVB-Metallen befinden sich im Druck¹⁶⁾.

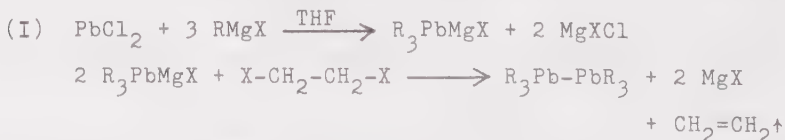
In Kapitel 1.6 (Tabelle 1) sind die bekannten linearen und verzweigten Kettenmoleküle mit Pb-Pb-, Pb-Sn-, Pb-Ge- und Pb-Si-Bindung zusammengefaßt, die Ergebnisse dieser Arbeit sind dabei berücksichtigt.

1.2. Ketten mit Pb-Pb-Bindung

1.2.1. Diplumbane

Von den zahlreichen Reaktionen, bei denen sich Verbindungen des Typs $R_3Pb-PbR_3$ als Haupt- oder Nebenprodukt bilden^{14)15)16b)}, sollen hier nur solche vorgestellt werden, die bei geringem Arbeitsaufwand und guter Ausbeute für präparative Zwecke besonders geeignet erscheinen.

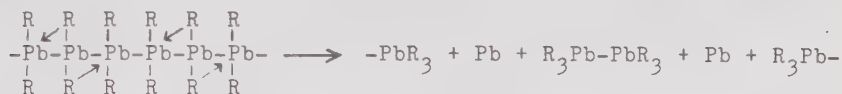
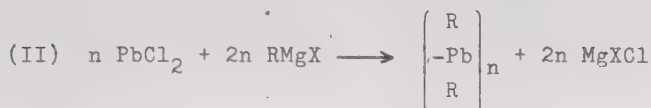
Bei Verfahren (I) wird $PbCl_2$ mit einer Grignard-Lösung in THF zu Plumbylmagnesiumhalogenid umgesetzt, anschließende Zugabe von 1,2-Dihalogenethan knüpft unter Eliminierung von Magnesiumhalogenid die Pb-Pb-Bindung¹⁷⁾.



Bei Ausbeuten um 90% entstehen praktisch keine Nebenprodukte wie PbR_4 . Die relativ neue Methode (1970) ist nur für aromatisch substituierte Diplumbane beschrieben, wegen der milden Reaktionsbedingungen spricht jedoch nichts gegen eine Anwendung bei aliphatischem R.

Setzt man $PbCl_2$ nur mit der zweifachen molaren Menge an Grignard-Verbindung um, bildet sich das vermutlich polymere in-

stabile PbR_2 , das beim Erwärmen in Diplumban und elementares Blei disproportioniert (II)³⁾⁻⁵⁾⁸⁾.



Bei sperrigen Substituenten R wie o-Tol¹⁸⁾ oder c-Hex⁵⁾ bleibt die Disproportionierung auf der Stufe des $\text{R}_3\text{Pb}-\text{PbR}_3$ stehen, beim weniger voluminösen Ph bildet sich unter weiterer Bleiabsplaltung Tetraphenylplumban als Nebenprodukt⁸⁾. Der Versuch, Hexamethyldiplumban nach dieser Methode herzustellen, ergibt oft nur noch das monomere Plumbanderivat¹⁹⁾.

Wenn R ein kurzkettiger Alkylrest sein soll, empfiehlt sich daher das Verfahren (III), die Reduktion von Trialkylbleihalogenid mit Natrium in flüssigem Ammoniak¹⁰⁾²⁰⁾⁶¹⁾.



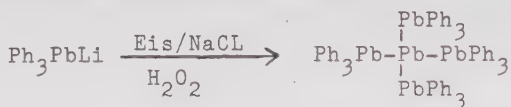
Eine abgewandelte Form mit Al-, Zn- oder Pb-Metall anstatt Na erlaubt das Arbeiten in wässriger Lösung²¹⁾²²⁾. Da bei dieser Methode in zwei Vorstufen zunächst PbR_4 und R_3PbX hergestellt⁸⁾¹²⁾ werden muß, ist ihre Anwendung nur bei Versagen von Verfahren (I) und (II) sinnvoll.

Für asymmetrisch substituierte Diplumbane¹¹⁾ eignet sich die Umsetzung von Plumbyllithiumlösung in THF mit einem Monohalogenplumban bei tiefer Temperatur (IV).



1.2.2. Höhere Plumbanhomologe

Der bisher einzige rein isolierte Vertreter dieser Verbindungs-
klasse wurde von WILLEMSSENS durch Zufall entdeckt. Wird lö-
sungsmittelfreies Triphenylplumbyllithium unter oxidierenden
Bedingungen hydrolysiert, entsteht neben Hexaphenyldiplumban
und anorganischen Bleiverbindungen das intensiv rot gefärbte
Tetrakis(triphenylplumbyl)plumban⁸⁾⁹⁾.



Der genaue Mechanismus dieser Reaktion ist nicht geklärt.
Syntheseveruche für Octaphenyltriplumban mit Diphenyldichlor-
plumban und Triphenylplumbyllithium führten nicht zum Erfolg⁸⁾.



Zwar hatte die Reaktionslösung die für höhere Plumbanhomologe
erwartete Orangefärbung, doch verschwand die Farbe bei der
Aufarbeitung. Isoliert wurden Hexaphenyldiplumban und Blei(II)-
oxid. Man nahm daher an, daß das Triplumban zwar gebildet, aber
anschließend hydrolytisch zersetzt wurde^{a)}.

Gezielte Aufbauversuche für Tetraplumbane und höhere Homologe
sind in der Literatur nicht erwähnt. Benötigte Vorstufen wären
beispielsweise halogensubstituierte Diplumbane vom Typ
 $\text{R}_3\text{Pb}-\text{PbR}_2\text{X}$ oder $\text{XR}_2\text{Pb}-\text{PbR}_2\text{X}$, die nicht bekannt sind. Eine
selektive Halogenierung⁸⁾²⁾¹⁸⁾²⁰⁾ oder Acylierung^{b)} unter Er-
haltung der Pb-Pb-Bindung ist offenbar nicht möglich.

Verbindungen vom Typ PbR_2 (vgl. Kapitel 1.2.1, Reaktion II)
sollen polymeren Charakter haben⁸⁾, wegen ihrer Zersetzlich-
keit entziehen sie sich aber genaueren Untersuchungen. Eine
Ausnahme bildet das thermisch stabile Dicyclopentadienylblei²³⁾,
von dem eine Röntgenstrukturanalyse²⁴⁾ vorliegt. Es besteht
aus Zickzackketten, in denen jeweils zwei Bleiatome koordinativ
über eine Cyclopentadienylgruppe verknüpft sind, d.h. direkte

a) Tatsächlich liegt bereits in der Lösung größtenteils Pb_2Ph_6
vor (siehe Kapitel 3.3.1).

b) Pb_2Ph_6 und Essigsäure¹³⁾, siehe Kapitel 3.2.2.

Pb-Pb-Bindungen sind nicht enthalten. Offensichtlich liegt hier aber ein Sonderfall vor, der mit den übrigen PbR_2 -Typen nicht vergleichbar ist, da die meisten Substituenten R, vor allem die aliphatischen, nicht zur Ausbildung koordinativer Bindungen neigen.

1.2.3. Farbe und Thermochromie

Die Färbung der Diplumbane reicht von fast farblos bei Hexaphenyl-¹⁸⁾ über zitronengelb bei Hexacyclohexyl-⁵⁾ bis zu rot bei o-Brombenzyl diplumban²⁵⁾, ist also stark substituentenabhängig (siehe Kapitel 1.6, Tabelle 1). Verantwortlich dafür ist eine breite Absorptionsbande mit Maximum bei etwa 290 nm, die für einige Verbindungen bis in den sichtbaren Bereich hineinragt. Sie wird der Pb-Pb-Bindung zugeordnet⁶⁾.

Beim Erwärmen gefärbter Diplumbane wird eine reversible kontinuierliche Farbvertiefung und Rotverschiebung beobachtet. Im UV-Spektrum äußert sich diese als Thermochromie²⁶⁾ bezeichnete Erscheinung in einer Verbreiterung der Absorptionsbande in den Bereich größerer Wellenlängen⁶⁾. Die Erklärung liefert das Raman-Spektrum, das z.B. bei Hexaphenyldiplumban eine starke Bande bei 112 cm^{-1} aufweist, die der (IR-inaktiven) Pb-Pb-Valenzschwingung zugeordnet wird²⁷⁾²⁸⁾. Wegen dieser niedrigen Energiebarriere muß bereits bei 20°C (293 K)^{a)} ein merklicher Anteil der Moleküle in höheren Schwingungszuständen vorliegen. Bei Temperatursteigerung besetzen sie entsprechend der Boltzmann-Verteilung eine wachsende Zahl unterschiedlicher Schwingungsniveaux. Nach dem Franck-Condon-Prinzip führen bei diesen thermisch angeregten Molekülen die wahrscheinlichsten Elektronenübergänge durch Lichtabsorption zu anderen Schwingungsquantenzahlen als bei Molekülen im Grundzustand. Im Spektrum kondensierter Phasen erscheinen diese zahlreichen energetisch eng benachbarten Übergänge nicht aufgelöst, sondern als einzige Bande, die sich mit zunehmender Temperatur verbreitert²⁶⁾²⁹⁾.

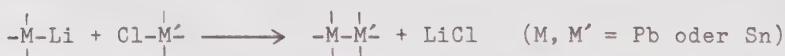
a) Für 293 K ist $k \cdot T = 4.05 \cdot 10^{-21}\text{ J}$, für 112 cm^{-1} ist $h \cdot c \cdot \tilde{\nu} = 2.22 \cdot 10^{-21}\text{ J}$, d.h. $k \cdot T > h \cdot c \cdot \tilde{\nu}$

Das intensiv rote Tetrakis(triphenylplumbyl)plumban zeigt zwei Absorptionsbanden mit Maxima bei 357 und 442 nm, die den vier Pb-Pb-Bindungen zugeordnet werden^{9b)}. Die Thermochemie ist beim Aufheizen im Schmelzpunktsröhrchen deutlich zu sehen, jedoch erschwert die Zersetzlichkeit der Lösungen die Aufnahme untereinander vergleichbarer UV-Spektren bei verschiedenen Temperaturen.

1.3. Bleiorganyle mit Pb-Sn-, Pb-Ge- und Pb-Si-Bindung

1.3.1. Pb-Sn-Verbindungen

Die wenigen isolierten Plumbylstannane wurden durch Umsetzung von Lithiumverbindungen mit Halogeniden bei -50°C in THF gewonnen⁸⁾⁹⁾.



Neben Pb-Sn-Zweierketten⁸⁾⁴⁸⁾ gibt es die von Tetrakis(triphenylplumbyl)plumban abgeleiteten neopentananalogenen Verbindungen, bei denen entweder das zentrale oder die vier äußeren Pb-Atome durch Sn ersetzt sind. Sie sind isomorph⁹⁾ mit dem reinen Plumban, weniger intensiv gefärbt und deutlich stabiler. Methylsubstituierte Plumbylstannane wurden NMR-spektroskopisch nachgewiesen, wegen ihrer Zersetzlichkeit aber nicht rein isoliert⁴⁸⁾.

1.3.2. Pb-Ge-Verbindungen

Analog der von $\text{Pb}(\text{PbPh}_3)_4$ abgeleiteten Pb-Sn-Verbindungen wurden die entsprechenden Pb-Ge-Derivate hergestellt. Mit Ge als Zentralatom erhält man ein stabiles gelbes Produkt, dagegen konnte $\text{Pb}(\text{GePh}_3)_4$ wegen seiner Zersetzlichkeit nicht rein isoliert werden⁸⁾⁹⁾.

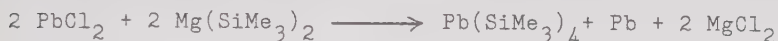
Einige linear gebaute Pb-Ge-Verbindungen wurden durch Umsetzung von Triphenylgermaniumhydrid mit bleiorganischen Amiden hergestellt³⁰⁾.



a) R = Ph siehe Kapitel 3.4.3.3, die anders hergestellte Verbindung scheint nicht identisch mit dem Literaturprodukt³⁰⁾.

1.3.3. Pb-Si-Verbindungen

Bis Anfang 1983 war in der Literatur keine Substanz mit Pb-Si-Bindung beschrieben. Kurz vor Abschluß dieser Arbeit veröffentlichten RÜSCH und STÄRKE¹⁰²⁾ die erste gelungene Synthese auf diesem Gebiet:



Vermutlich tritt als Zwischenprodukt $\text{Pb}(\text{SiMe}_3)_2$ auf, das wie die übrigen Verbindungen vom Typ PbR_2 zu $\text{Pb}(\text{SiMe}_3)_4$ und Pb disproportioniert.

1.4. Die Stabilität bleiorganischer Kettenmoleküle

Die thermische Stabilität einer Pb-Pb-Kette ist sehr stark von der Raumerfüllung der Substituenten abhängig. Hexamethyl-¹⁹⁾ und Hexaethyldiplumban zersetzen sich bereits bei Raumtemperatur, c-Hexyl-⁵⁾³¹⁾ und Neopentyldiplumban³²⁾ sind in kristalliner Form bis etwa 200°C beständig. Bei Phenylderivaten als Substituenten tritt Bleiabscheidung meist im Bereich von 150 bis 200°C ein, sind sie orthosubstituiert, erst deutlich darüber (vergleiche Kapitel 1.6, Tabelle 1). Hexamesityldiplumban ist mit einem Zersetzungspunkt von 325°C²⁰⁾ die stabilste beschriebene Substanz mit Pb-Pb-Bindung.

Reine kristalline Diplumbane haben eine recht genau definierte Zersetzungstemperatur, die oft mit dem Schmelzpunkt^{a)} identisch ist.

Der stabilisierende Effekt voluminöser Substituenten R läßt sich leicht mit folgender Umlagerungsreaktion erklären⁸⁾³³⁾, die bei sperrigem R sterisch behindert ist:



Das hier nicht isolierbare PbR_2 zersetzt sich gemäß Reaktion II (Kapitel 1.2.1.) weiter, es resultiert die Summengleichung



a) Meist Mischschmelzpunkt Diplumban/Zersetzungsprodukte, seltener schmilzt die reine Substanz, bevor Zersetzung eintritt.

Das abgeschiedene elementare Pb ist sehr fein verteilt und erscheint schwarz, durch Wasser oder Sauerstoff wandelt es sich rasch in blaßgelbes PbO um.

Disproportionierung von Pb_2R_6 kann zur Darstellung von PbR_4 ausgenutzt werden. Tetraphenylplumban entsteht in praktisch 100%iger Ausbeute gemäß obenstehender Stöchiometrie (siehe Kapitel 3.4.1.1). Durch Arbeiten in Lösung¹⁸⁾ sinkt die benötigte Reaktionstemperatur beträchtlich.

Während bei aromatischen Substituenten keine besondere Lichtempfindlichkeit zu beobachten ist, zersetzt sich z.B. das thermisch recht stabile Hexa-c-hexyldiplumban rasch unter Einwirkung von Sonnenlicht. Die Reaktion bleibt hier nicht bei PbR_4 stehen, sondern führt zu rein anorganischen Bleiverbindungen und Di-c-hexyl³¹⁾.

Tetrakis(triphenylplumbyl)plumban ist bereits bei Zimmertemperatur nur beschränkt haltbar⁹⁾. Nach einigen Wochen Lagerung unter Lichtausschluß ist die rote Farbe merklich verblaßt, Lösungen trüben sich nach wenigen Minuten. Zersetzungsprodukte sind Pb_2Ph_6 und elementares Pb, an Luft PbO . Die relativ hohe Stabilität im Vergleich zum nicht isolierbaren linearen Octaphenyltriplumban⁸⁾ ist wohl der verzweigten Struktur zu verdanken, die Umlagerungsreaktionen behindert.

Feste Polyplumbane sind gegen Luft und Feuchtigkeit stabil, in Lösung können Wasser und andere protische Verunreinigungen die Zersetzung⁸⁾⁹⁾ beschleunigen.

Einwirkung von Säuren und Halogenen führt stets zum Bruch der Pb-Pb-Bindung, obwohl offenbar im ersten Schritt der Reaktion nur eine Pb-C-Bindung angegriffen wird⁸⁾³⁴⁾.

Oxidationsmittel wie KMnO_4 und FeCl_3 spalten selektiv das Pb-Pb-Gerüst³⁵⁾.

Die thermische Zersetzung von Pb-Sn- und Pb-Ge-Verbindungen scheint ebenfalls unter Pb-Abscheidung abzulaufen⁸⁾. Nach den wenigen vorliegenden Daten gibt es keine generelle Regel für die Zu- oder Abnahme der Stabilität im Vergleich zu den entsprechenden reinen Pb-Pb-Verbindungen. So zersetzt sich $\text{Ph}_3\text{Pb-PbPh}_3$ bei 155°C , $\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$ bereits bei 110°C ⁸⁾. Dagegen sind $\text{Sn}(\text{PbPh}_3)_4$ und $\text{Pb}(\text{SnPh}_3)_4$ wesentlich stabiler als $\text{Pb}(\text{PbPh}_3)_4$ ⁹⁾.

Bei $\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$ wird die Zersetzung der THF-Lösung durch Wasser stark beschleunigt⁸⁾. Untersuchungen über die Einwirkung von Säuren, Halogenen usw. liegen noch nicht vor.

1.5. Strukturuntersuchungen an bleiorganischen Kettenmolekülen

Hexaphenyldiplumban war bisher die einzige Substanz mit Pb-Pb-Bindung, von der eine vollständige Röntgenstrukturanalyse existiert³⁶⁾. Die Lagen der Pb-Atome wurden mit Hilfe der Patterson-Synthese festgelegt. Anschließend Differenz-Fourier-Synthesen ergaben keine brauchbaren Positionen der C-Atome. Ihre Lageparameter konnten aber aus den Meßdaten des isostrukturellen Hexaphenyldistannans näherungsweise gewonnen und nach dem Einsetzen verfeinert werden. Wegen fortschreitender Zersetzung des Kristalls in der Röntgenstrahlung waren offenbar die ermittelten Strukturfaktoren zu ungenau, um die Positionen der leichten Atome zu finden; denn sie liefern ja nur einen kleinen Beitrag zu den Reflexintensitäten, wenn die Elementarzelle einen hohen Bleianteil enthält.

An den gleichen Problemen scheiterte wohl die 1964 angekündigte^{9a)} Röntgenstrukturanalyse von $\text{Pb(PbPh}_3)_4$, deren Ergebnisse bis heute nicht veröffentlicht wurden.

1.6. Übersicht über die bekannten Bleiorganyle mit Pb-Pb-, Pb-Sn-, Pb-Ge- und Pb-Si-Bindung

Tabelle 1 enthält die bekannten Substanzen, die mindestens eine Pb-M-Bindung (M = Pb, Sn, Ge oder Si) aufweisen. Die Literatur ist bis Mitte 1982 erfaßt, in Einzelfällen darüber hinaus. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind berücksichtigt.

Tabelle 1: Verbindungen mit Pb-Pb-, Pb-Sn-, Pb-Ge- und Pb-Si-Bindung

Summenformel	R	F/ $^{\circ}\text{C}^{\text{a)}$	Farbe	Literatur
<u>$\text{R}_3\text{Pb-PbR}_3$</u>				
$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Pb}_2$	Methyl	38	farblos	19)37)
$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{Pb}_2$	Ethyl	(Ül)	gelb	20)21)22)
$\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{Pb}_2$	n-Propyl	b)	b)	8)38)39)
$\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{Pb}_2$	iso-Propyl	c)	rot ?	46)
$\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{Pb}_2$	n-Butyl	b)	b)	8)38)40)
$\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{Pb}_2$	iso-Butyl	b)	b)	8)39)
$\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{Pb}_2$	c-Pentyl	b)	b)	8)
$\text{C}_{30}\text{H}_{66}\text{Pb}_2$	n-Pentyl	b)	b)	8)
$\text{C}_{30}\text{H}_{66}\text{Pb}_2$	iso-Pentyl	b)	b)	8)
$\text{C}_{30}\text{H}_{66}\text{Pb}_2$	neo-Pentyl	205	blaßgelb	32)
$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Pb}_2$	Phenyl	155	farblos	8)17)18)
$\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{Pb}_2$	c-Hexyl	190	gelb	5)20)31)
$\text{C}_{36}\text{H}_{78}\text{Pb}_2$	n-Hexyl	b)	b)	8)39)
$\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{Br}_2\text{Pb}_2$	o-Brombenzyl	>170	rot	25)
$\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{Pb}_2$	o-Chlorbenzyl	>170	rot	25)
$\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{O}_6\text{Pb}_2$	o-Methoxyphenyl	198	b)	20)
$\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{O}_6\text{Pb}_2$	p-Methoxyphenyl	196	b)	17)20)
$\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{Pb}_2$	Benzyl	c)	gelb ?	42)
$\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{Pb}_2$	o-Tolyl	230	blaßgelb	17)18)43)
$\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{Pb}_2$	m-Tolyl	109	b)	17)20)
$\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{Pb}_2$	p-Tolyl	(Zers. 116) 195 ²⁰⁾ 244 ¹⁷⁾	farblos	17)18)20)
$\text{C}_{42}\text{H}_{80}\text{Pb}_2$	n-Heptyl	b)	b)	8)

a) Meist identisch mit Zersetzungspunkt, Zusammensintern unter Abscheidung von elementarem Pb.

b) Genaue Angaben liegen nicht vor.

c) Instabil, nicht rein isoliert.

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Summenformel	R, R*	F/°C	Farbe	Literatur
$C_{48}H_{54}O_6Pb_2$	o-Ethoxyphenyl	198	b)	20)
$C_{48}H_{54}O_6Pb_2$	p-Ethoxyphenyl	178	b)	20)
$C_{48}H_{54}Pb_2$	2-Phenyl-ethyl (Ül) ^{c)}		gelb ?	42)
$C_{48}H_{54}Pb_2$	m-Xylyl	233	blaßgelb	44)
$C_{48}H_{54}Pb_2$	p-Xylyl	220	grüngelb	4)
$C_{48}H_{102}Pb_2$	n-Octyl	b)	b)	8)39)
$C_{54}H_{66}Pb_2$	Mesityl	>325	gelb	20)45)
$C_{60}H_{42}Pb_2$	Naphthyl-(1)	254 ²⁰⁾ 280 ¹⁷⁾	gelb	17)20)
$C_{60}H_{42}Pb_2$	Naphthyl-(2)	200	gelb	17)
$C_{60}H_{78}Pb_2$	2-Phenyl-	132	blaßgelb	32)
	2-methyl-propyl (Zers. 160)			
$C_{72}H_{150}Pb_2$	n-Dodecyl ? ^{b)}	b)	b)	47)
$C_{84}H_{60}Pb_2$	Phenanthryl-(9)	240	gelb	12)
<u>$R_3Pb-PbR'_3$</u>				
$C_{24}H_{24}O_6Pb_2$	Acetat, Phenyl	187	farblos	13)
$C_{27}H_{30}O_6Pb_2$	Acetat, p-Tolyl	191	farblos	13)
$C_{39}H_{36}Pb_2$	Phenyl, o-Tolyl	168	blaßgelb	x)
$C_{39}H_{36}Pb_2$	Phenyl, p-Tolyl	132	farblos	11)12)x)
$C_{42}H_{42}Pb_2$	o-Tolyl, p-Tolyl	155	blaßgelb	x)

b) Genaue Angaben liegen nicht vor.

c) Instabil, nicht rein isoliert.

x) Diese Arbeit.

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Summenformel	R, R'	F/°C	Farbe	Literatur
<u>$R_3Pb-PbR_2-PbR_3$</u>				
$C_{48}H_{88}Pb_3$	c-Hexyl	144	rot	x)
$C_{56}H_{56}Pb_3$	o-Tolyl	±145	rot	x)
<u>$Pb(PbR_3)_4$</u>				
$C_{72}H_{60}Pb_5$	Phenyl	±115	rot	8)9)x)
$C_{84}H_{84}Pb_5$	p-Tolyl	c)	rot	8)
<u>$R_3Pb-SnR'_3$</u>				
$C_6H_{18}PbSn$	Methyl, Methyl	c)	farblos ?	41)48)
$C_{21}H_{28}PbSn$	Methyl, Phenyl	c)	farblos ?	41)48)
$C_{21}H_{28}PbSn$	Phenyl, Methyl	b)	b)	49)
$C_{36}H_{30}PbSn$	Phenyl, Phenyl	±110	farblos	8)x)
$C_{36}H_{66}PbSn$	c-Hexyl, c-Hex.	230	farblos	x)
<u>$Sn(PbR_3)_4$</u>				
$C_{72}H_{60}Pb_4Sn$	Phenyl	±160	gelb	8)9)
<u>$Pb(SnR_3)_4$</u>				
$C_{72}H_{60}PbSn_4$	Phenyl	±200	gelb	8)9)

b) Genaue Angaben liegen nicht vor.

c) Instabil, nicht rein isoliert.

x) Diese Arbeit.

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Summenformel	R, R'	F/°C	Farbe	Literatur
<u>R₃Pb-GeR₃</u>				
C ₃₀ H ₄₂ GePb	n-Butyl, Phenyl (Ü1)		farblos	30)
C ₃₀ H ₄₂ GePb	iso-But., Phen. 86		farblos	30)
C ₃₆ H ₃₀ GePb	Phenyl, Phenyl 227 ³⁰⁾ 195 ^{a)}		farblos	30)x)
C ₃₆ H ₄₈ GePb	c-Hexyl, Phenyl 174		farblos	30)
<u>R₃Pb-GeR₂-PbR₃</u>				
C ₄₈ H ₄₀ Ge Pb ₂	Phenyl	154	farblos	30)
<u>R₃Pb-GeR₂-GeR₂-PbR₃</u>				
C ₆₀ H ₅₀ Ge ₂ Pb ₂	Phenyl	207	farblos	50)
<u>Ge(PbR₃)₄</u>				
C ₇₂ H ₆₀ GePb ₄	Phenyl	±210	gelb	8)9)
<u>Pb(GeR₃)₄</u>				
C ₇₂ H ₆₀ Ge ₄ Pb	Phenyl	c)	gelb	8)9)
<u>Pb(SiR₃)₄</u>				
C ₁₂ H ₃₆ PbSi	Methyl	±80	blaugelb	102)

a) Siehe Kapitel 3.1. und 3.4.3.3.

c) Instabil, nicht rein isoliert.

x) Diese Arbeit.

2. Problemstellung der vorliegenden Arbeit

=====

Für die Darstellung von Diplumbanderivaten mit sechs einheitlichen Substituenten gibt es mehrere bewährte Verfahren. Dagegen stößt die gezielte Knüpfung der Pb-Pb-Bindung auf Schwierigkeiten, sobald das Molekül unterschiedliche Substituenten oder eine Kette aus drei Bleiatomen enthalten soll. Ein Ziel der vorliegenden Arbeit ist daher die Untersuchung von Reaktionen, die eine Darstellung von Triplumbanen und asymmetrisch substituierten Diplumbanen ermöglichen. Außerdem sollen Moleküle mit Pb-Sn-, Pb-Ge- und Pb-Si-Bindung hergestellt werden.

Zum Strukturbeweis von Plumbanderivaten werden röntgenographische Einkristallmessungen herangezogen. Bei farbigen Produkten mit Pb-Pb-Bindung können sie Aufschluß geben, ob unterschiedliche Lichtabsorption von einer Änderung der Bindungslängen begleitet ist.

Zur weiteren Charakterisierung werden Massen-, Schwingungs- und NMR-Spektroskopie eingesetzt.

3. Diskussion der Darstellungsreaktionen

=====

Ziel aller Reaktionen war der Aufbau von Molekülen mit mindestens einer Pb-M-Bindung (M = Si, Ge, Sn oder Pb) durch Umsetzung von metallorganischen Halogeniden mit Verbindungen vom Typ R_3PbLi . Meist wurden diese Plumbyllithiumreagenzien in Form einer THF-Lösung hergestellt und weiterverarbeitet. Ihre Darstellung erfolgte auf der Basis einer von WILLEMSSENS^{8a)55)} weiterentwickelten Vorschrift von TAMBORSKI et al.⁵⁶⁾ für das Phenylderivat. Dabei wird Hexaphenyldiplumban mit fein geschnittenem Lithium bei $-20^\circ C$ umgesetzt.



Plumbyllithiumverbindungen sind sehr empfindlich gegen Wasser und Sauerstoff, unter Luftausschluß aber völlig stabil¹¹⁾. Daher wurden stets Vorratslösungen bekannter Konzentration für mehrere Ansätze hergestellt, unter Reinstickstoff im geschlossenen Kolben aufbewahrt und bei Bedarf abgemessene Volumina entnommen.

Ph_3PbLi kann auch nach GILMAN et al.⁶⁷⁾ durch Umsetzung von Ph-Li mit $PbCl_2$ in Ether dargestellt werden.



Es liegt dann zusammen mit LiCl als praktisch unlöslicher grauer Niederschlag vor^{8a)}.

Ein Überschuß von R_3PbLi gegenüber dem Halogenid führte besonders bei den Triplumbansynthesen zu erheblichen Ausbeuteverlusten. Offensichtlich reagiert es auch mit den Endprodukten unter Spaltung der Pb-M-Bindung.

Ähnliche Beobachtungen machten DESSY und WEISSMAN⁵⁷⁾ mit elektrolytisch erzeugten Plumbylanionen. BULTEN und NOLTES⁵⁸⁾ untersuchten ausführlich vergleichbare Reaktionen, bei denen ein nukleophiler Angriff auf asymmetrisch substituierte Digermane zu einem Gleichgewicht mit den beiden symmetrischen Produkten führte.



Auch die rasche Reaktion von Pb_2Ph_6 mit Ph-Li zeigt, daß die Pb-Pb-Bindung durch nukleophile Reagenzien leicht gespalten wird⁵¹⁾⁵⁵⁾.



Um die zur Knüpfung der Pb-M-Kette konkurrierende Spaltungsreaktion zurückzudrängen, wurde stets mit einem knappen Unterschuß an R_3PbLi gegenüber dem Halogenid gearbeitet. Reaktionen bei tiefer Temperatur und in konzentrierten Lösungen ließen die Produkte größtenteils auskristallisieren, was den Angriff der Plumbyllithiumverbindungen erschwerte.

Neben- und Zersetzungsprodukte wurden durch Mischschmelzpunkt und Debye-Scherrer-Aufnahmen identifiziert, die Vergleichsproben nach Literaturvorschriften hergestellt.

3.1. Die Knüpfung der Pb-Sn-, Pb-Ge- und Pb-Si-Bindung

Zur Synthese von Pb-M-Zweierketten (M = Sn, Ge und Si) wurden Plumbyllithiumverbindungen mit Chloriden des Typs R_3MCl bei -50°C in THF umgesetzt. Es erwies sich als vorteilhaft, die Produkte unter Inertgas bei -78°C aus der Mutterlauge auszufrieren, bevor sie der Luft ausgesetzt wurden. Hydrolytische Aufarbeitung der THF-Lösungen führte zur Zersetzung^{8a)}. Dagegen war beim Umkristallisieren der Produkte aus Chloroform, Benzol oder Cyclohexan H_2O -Ausschluß nicht erforderlich.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

$(\text{c-Hex})_3\text{Pb-Sn(c-Hex)}_3$ ist im Gegensatz zum isostrukturellen zitronengelben⁶⁾ $\text{Pb}_2(\text{c-Hex})_6$ farblos, womit bewiesen ist, daß das Pb-Pb-Gerüst und nicht etwa die $(\text{c-Hex})_3\text{Pb}$ -Gruppe für die Lichtabsorption am kurzwelligen Ende des VIS-Bereiches verantwortlich ist. Die ebenfalls gelbe Färbung von $(\text{c-Hex})_3\text{PbX}$ (X = Cl oder Br) könnte zur Annahme des Gegenteils verleiten. Die Darstellung von $\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_3$ (Tabelle 2, Reaktion 3) wurde nach einem anderen Verfahren (Hydrogermolyse) bereits von NEUMANN und KUHLEIN³⁰⁾ beschrieben:

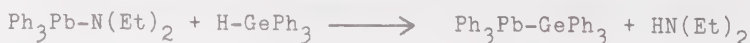


Tabelle 2: Darstellung von Verbindungen des Typs R_3Pb-MR_3
(M = Sn, Ge und Si)

Nr.	R_3MLi	$R_3M'Cl$	Produkt	Ausbeute ^{a)} in %
1	$(c-Hex)_3PbLi$	$(c-Hex)_3SnCl$	$(c-Hex)_3Pb-Sn(c-Hex)_3$	98 (77)
2 ^{8a)}	Ph_3PbLi	Ph_3SnCl	$Ph_3Pb-SnPh_3$	58 (38) ^{b)}
3	Ph_3PbLi	Ph_3GeCl	$Ph_3Pb-GePh_3$	80 (37)
4	Ph_3PbLi	Ph_3SiCl	c)	-
5	Ph_3SiLi	Ph_3PbCl	$Si_2Ph_6 \cdot Pb_2Ph_6$ ^{d)}	62 (± 5)

a) Rohprodukt, Reinausbeute nach Umkristallisieren in Klammern.

b) Literaturausbeute: 76 (52) %

c) Keine Reaktion.

d) Kristalline Mischphase.

Sie gaben für ihr Produkt einen Schmelzpunkt von 227°C (Zersetzung) an, während sich die Verbindung aus Reaktion 3 bei maximal 195°C zersetzt, und zwar auch in Form ausgelesener Einkristalle, die sich bei der Röntgenstrukturanalyse gut bewährten (siehe Kapitel 3.4.6.2 und 5.2.2). Bei der Literaturangabe³⁰⁾ handelt es sich also entweder um eine andere Substanz oder um einen Druckfehler.

Die Synthese von $Ph_3Pb-SiPh_3$ gelang nicht durch Umsetzung von Ph_3PbLi mit Ph_3SiCl (Reaktion 4). Auch beim Erwärmen bis +20°C fand offenbar keine Reaktion statt; denn durch anschließendes Abkühlen auf -78°C konnte aus der Mutterlauge außer sehr wenig $PbPh_4$ ^{a)} nichts ausgefroren werden. Bei der nachfolgenden Hydrolyse in wasserhaltigem Methanol zersetzte sich das unumgesetzte Ph_3PbLi quantitativ zu PbO .

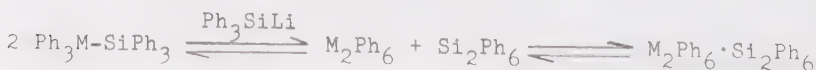
Mit den "umgepolten" Ausgangsmaterialien Ph_3PbCl und Ph_3SiLi bildete sich sofort ein feinkristalliner Niederschlag mit einem Zersetzungspunkt von 189°C. Umkristallisationsversuche ergaben in Chloroform zunächst eine klare Lösung, aus der sich nach

a) Entsteht als Nebenprodukt bei der Ph_3PbLi -Darstellung^{8a)}.

wenigen Minuten Si_2Ph_6 abzuscheiden begann (F: $363 - 370^\circ\text{C}$). Aus dem Filtrat konnte durch Ausfällen mit Petroleumbenzin oder Ausfrieren bei -35°C etwa 10 % der eingesetzten Substanz wiedergewonnen werden. Eindampfen der restlichen Lösung ergab nur Pb_2Ph_6 . Erneute Umkristallisationsversuche mit dem zurückgewonnenen Produkt führten wieder zu einer etwa 90%igen Aufspaltung in Pb_2Ph_6 und Si_2Ph_6 im Molverhältnis 1:1. Das Massenspektrum (Kapitel 4.1.3) enthielt den Molekülpeak von Si_2Ph_6 , aber kein Fragment mit Si-Pb-Gerüst. Die ^{207}Pb - und ^{29}Si -NMR-Spektren lieferten nur Signale mit der chemischen Verschiebung von Pb_2Ph_6 und Si_2Ph_6 ^{a)} ohne ^{207}Pb - ^{29}Si -Kopplungs-satelliten.

Diese Befunde deuten darauf hin, daß keine Pb-Si-Verbindung, sondern eine kristalline Mischphase aus Pb_2Ph_6 und Si_2Ph_6 vorlag. Tatsächlich konnte aus einer heiß gesättigten Lösung von Si_2Ph_6 in Chloroform, die einen großen Überschuß an Pb_2Ph_6 ^{b)} enthielt, das gleiche Produkt wie oben gewonnen werden. Zersetzungspunkt und Debye-Scherrer-Aufnahmen stimmten überein. Mit diesem Verfahren gelang auch die Herstellung von Einkristallen für die Röntgenstrukturanalyse, sie bestätigte eine 1:1-Zusammensetzung $\text{Pb}_2\text{Ph}_6 \cdot \text{Si}_2\text{Ph}_6$.

Aus Sn_2Ph_6 und Si_2Ph_6 konnte eine isostrukturelle $\text{Sn}_2\text{Ph}_6 \cdot \text{Si}_2\text{Ph}_6$ -Mischphase dargestellt werden. Dagegen ergab Reaktion Nr. 5 (Tabelle 2) mit Ph_3SnCl anstatt Ph_3PbCl unter sonst völlig gleichen Bedingungen das bereits bekannte Produkt $\text{Ph}_3\text{Sn-SiPh}_3$ ¹⁰³⁾. Es unterschied sich in Schmelzverhalten, Debye-Scherrer-Aufnahme und Massenspektrum eindeutig von der Mischphase gleicher elementarer Zusammensetzung¹⁰⁴⁾. Im Gleichgewichtssystem



ist wohl im Falle von $\text{M} = \text{Sn}$ das Stannylsilan $\text{Ph}_3\text{Sn-SiPh}_3$, im im Falle von $\text{M} = \text{Pb}$ die feste Mischphase das schwerer lösliche Produkt, das die Reaktionsrichtung bestimmt. Möglicherweise

a) Si_2Ph_6 : $\delta(^{29}\text{Si}) = -24.1$ ppm gegen TMS.

b) Pb_2Ph_6 ist sehr viel besser löslich als Si_2Ph_6 .

sind auch die symmetrischen Zweierketten gegenüber der gemischten M-Si-Verbindung bei Plumbanderivaten thermodynamisch stärker bevorzugt.

3.2. Asymmetrisch substituierte Diplumbane

3.2.1. Umsetzung von Plumbyllithiumverbindungen mit Monohalogen-plumbanen

Das erste asymmetrisch substituierte Diplumban wurde von WILLEMSSENS durch Umsetzung von Triphenylplumbyllithium mit der äquimolaren Menge Tri-p-tolylchlorplumban bei -60°C hergestellt¹¹⁾.



Analoge Reaktionen wurden mit anderen Substituenten durchgeführt, die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Die Produkte werden dort formal in der Form $\text{R}_3\text{Pb-PbR}'_3$ angegeben, Massen- und NMR-Spektren deuten aber auf eine kompliziertere Verteilung der Substituenten zwischen den einzelnen Pb-Atomen hin (Kapitel 4.1.2 und 4.3.2).

Tabelle 3: Umsetzung von R_3PbLi mit $\text{R}'_3\text{PbX}$

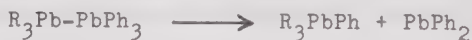
Nr.	R_3PbLi	$\text{R}'_3\text{PbX}$	Produkt	Ausbeute ^{a)} in %
1 ¹¹⁾	Ph_3PbLi	$(\text{CH}_3)_3\text{PbCl}$	$(\text{CH}_3)_3\text{PbPb}^{\text{b)}}$	43 ^{b)}
2	Ph_3PbLi	$(\text{c-Hex})_3\text{PbBr}$	$(\text{c-Hex})_3\text{PbPb}$	45
3	$(\text{c-Hex})_3\text{PbLi}$	$(\text{p-Tol})_3\text{PbCl}$	$\text{Pb}_2(\text{c-Hex})_6$	27
			$\text{Pb}_2(\text{p-Tol})_6$	46
4	Ph_3PbLi	$\text{C(PbPh}_2\text{Br)}_4$	Pb_2Ph_6	27
5 ¹¹⁾	Ph_3PbLi	$(\text{p-Tol})_3\text{PbCl}$	$\text{Ph}_3\text{Pb-Pb(p-Tol)}_3$	89, 87 ^{b)}
6	Ph_3PbLi	$(\text{o-Tol})_3\text{PbCl}$	$\text{Ph}_3\text{Pb-Pb(o-Tol)}_3$	93
7	$(\text{p-Tol})_3\text{PbLi}$	$(\text{o-Tol})_3\text{PbCl}$	$(\text{p-Tol})_3\text{Pb-Pb(o-Tol)}_3$	22 ^{c)}
8	$(\text{o-Tol})_3\text{PbLi}$	$(\text{p-Tol})_3\text{PbCl}$	$(\text{p-Tol})_3\text{Pb-Pb(o-Tol)}_3$	49

a) Bezogen auf eingesetzte Bleimenge.

b) Literaturangabe.

c) Kristallisiert sehr schlecht, der Hauptanteil fällt als unreines Öl an und ist hier nicht berücksichtigt.

Die Versuche 5 bis 8 zeigen, daß die Darstellung problemlos gelingt, wenn R und R' Phenylderivate sind. Eine Mischung von aromatischen und aliphatischen Substituenten am gleichen Pb-Pb-Gerüst war dagegen nicht möglich. Bei Versuch 1 und 2 entstand vermutlich das gewünschte Produkt, doch war es nicht isolierbar, sondern disproportionierte bereits unterhalb von 0°C.



In beiden Fällen war es die Phenylgruppe, die zum benachbarten Pb-Atom wanderte, das gebildete $PbPh_2$ ergab bei der Hydrolyse Bleioxid und Benzol.

Bei Versuch 3 wurden zwei Substituenten eingesetzt, die aufgrund der Stabilität der entsprechenden symmetrischen Diplumbane ($Pb_2(c-Hex)_6$, Zers. bei 190°C; $Pb_2(p-Tol)_6$, Zers. bei 195°C) vergleichbar geringe Umlagerungsneigung zeigen sollten. Tatsächlich wurde auch keine Disproportionierung, sondern eine andere unerwünschte Reaktion beobachtet. Wie zu Anfang von Kapitel 3 erwähnt, kann in Gegenwart von R_3Ml^- (hier in Form von $(c-Hex)_3PbLi$) ein Gleichgewicht zwischen drei Produkten vorliegen^{3 57)58)}.



In diesem Fall fällt das sehr schwer lösliche $Pb_2(c-Hex)_6$ aus und verschiebt die Lage des Reaktionsgleichgewichtes nach rechts, so daß praktisch nur die symmetrischen Diplumbane erhalten werden.

In $C(PbPh_2Br)_4$ ⁵⁹⁾ sind vier Brom-diphenylplumbyl-Gruppen über das Pb-Atom an ein zentrales C-Atom gebunden. Umsetzung mit Ph_3PbLi (Versuch 4) führte nicht zu $C(-PbPh_2-PbPh_3)_4$ sondern zur völligen Spaltung des CPb_4 -Gerüsts. Nach der Hydrolyse wurden etwa 60 % der eingesetzten Bleimenge in Form von PbO erhalten. Einziges bleiorganisches Produkt war Pb_2Ph_6 , auch bei wasserfreier Aufarbeitung durch Fällung mit Petroleumbenzin. Ein instabiles Nebenprodukt, das der Mutterlauge eine intensiv rote, dem hydrolysefrei gefällten Diplumban eine rötlichgelbe Frabe verlieh, lag in zu geringer Menge vor, um isoliert zu werden.

3.2.2. Versuch der selektiven Pb-C-Spaltung an Pb_2Ph_6

Nach KUMAR DAS und WELLS¹³⁾ erhält man $\text{Ph}_2(\text{OAc})\text{Pb}-\text{Pb}(\text{OAc})_2\text{Ph}$, wenn man Pb_2Ph_6 19 Stunden lang unter Inertgas in einer Essigsäure-Acetanhydrid-Mischung (Siedepunkt ca. 125°C) kocht. Das mit Ether/Aceton (1/1) gefällte Produkt soll durch Sublimation bei 140°C und 0.1 Torr weiße Kristalle mit einem scharfen Zersetzungspunkt bei $187 - 188^\circ\text{C}$ liefern.

Da ein solches funktionell substituiertes Diplumban ein Ausgangsprodukt für die Synthese verschiedener Polyplumbanderivate sein könnte, wurde versucht, die Reaktion nachzuvollziehen. Die gefällte Substanz war jedoch nicht sublimierbar und erwies sich als Blei(II)-acetat. Eindampfen des Filtrats ergab $\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{OAc})_2$, dessen ^1H -NMR-Spektrum in chemischer Verschiebung und Integralverhältnis der Ph- und CH_3 -Signale mit dem von KUMAR DAS und WELLS beschriebenen¹³⁾ Produkt gut übereinstimmt^{a)}.

Die Spaltungsprodukte wurden im Molverhältnis 1:1 isoliert, es hatte also folgende Disproportionierung stattgefunden:



Nach den Untersuchungen von WILLEMSSENS ist diese Reaktion schon durch die hohe Arbeitstemperatur zu erwarten. Er fand, daß sich eine Lösung des Ausgangsmaterials Pb_2Ph_6 bereits bei 110°C (siedendes Toluol) nach 8 Stunden weitgehend thermisch zersetzt hat^{8a)}. In Gegenwart von heißer Essigsäure sollten die intermediär gebildeten Verbindungen PbPh_4 und PbPh_2 sofort zu $\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{OAc})_2$ und $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ weiterreagieren, was auch beobachtet wurde.

Zur Vermeidung der thermischen Zersetzung wurde eine Suspension von Pb_2Ph_6 in Essigsäure/Acetanhydrid nur bis maximal 80°C erwärmt. Bei dieser Temperatur ging das Diplumban plötzlich in Lösung, worauf die Reaktionsmischung sofort auf 0°C abgekühlt und aufgearbeitet wurde. Es zeigte sich, daß auch in diesem Fall die obenstehende Reaktion mit praktisch 100 % Umsatz stattgefunden hatte. Weitere Senkung der Arbeitstemperatur

a) $\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{OAc})_2$: $\delta(\text{CH}_3) = 2.05 \text{ ppm}$, $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = 7.55 \text{ ppm}$ (Multipllett-Zentrum). " $\text{Pb}_2(\text{OAc})_3\text{Ph}_3$ ": $\delta(\text{CH}_3) = 1.98 \text{ ppm}$, $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = 7.55 \text{ ppm}$ (Multipllett-Zentrum). Integralverhältnis jeweils 3/5.

und Variation des Acetanhydrid-Gehaltes führten stets zu den gleichen Produkten.

Bei wasserfreier Umsetzung von Pb_2Ph_6 mit der äquimolaren Menge Essigsäure in siedendem Chloroform (Siedepunkt der Mischung ca. 65°C) waren nach 5 Stunden Reaktionsdauer 50 % des Diplumbans unverändert, der Rest war zu Ph_3PbOAc und $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ abreagiert, d.h. auch hier wurde die Pb-Pb-Bindung gespalten.

Ähnliches wurde bei der Umsetzung von Essigsäure und ihren Derivaten mit Sn_2Ph_6 beobachtet. Man hielt die Produkte lange für Distannanderivate⁵²⁾, bis röntgenographische Untersuchungen zeigten, daß es sich um komplexe Moleküle mit jeweils zwei Sn-Atomen (Oxidationsstufen +II und +IV) aber keiner Sn-Sn-Bindung handelt⁵³⁾.

Offenbar erhielten KUMAR DAS und WELLS unter speziellen Reaktionsbedingungen^{a)} analoge Bleiverbindungen, deren Massenspektren Fragmente mit mindestens zwei Pb-Atomen aufweisen¹³⁾. Gegen das Vorliegen einer Pb-Pb-Bindung spricht aber die hohe thermische Stabilität und das Fehlen einer diplumban-typischen UV-Absorption (Kapitel 4.6) im Bereich von 290 - 300 nm¹³⁾.

3.3. Triplumbane

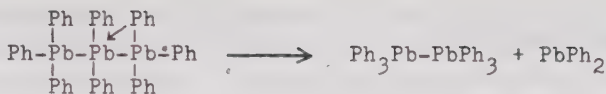
3.3.1. Versuchte Darstellung von Octaphenyltriplumban

Die Synthese von Pb_3Ph_8 aus Ph_2PbCl_2 und Ph_2PbLi bei -60°C in THF wurde bereits von WILLEMSSENS⁸⁾ versucht.



Die einzigen Produkte nach der Hydrolyse der rötlichgelben Lösung waren Pb_2Ph_6 und PbO . Er nahm daher an, daß sich die Dreierkette zwar gebildet, aber beim Aufarbeiten nach folgender Gleichung zersetzt hätte:

a) Die Autoren¹³⁾ setzten eine sehr aufwendig gereinigte Essigsäure⁵⁴⁾ ein. Nachvollzogen wurde die Reaktion mit Essigsäure p.a. (Merck), entwässert durch Kochen mit Acetanhydrid p.a. unter Stickstoffatmosphäre.



Dies sollte vermeidbar sein, wenn das Triplumban noch unter Inertgas kristallin aus der Mutterlauge abgeschieden werden kann. Die Reaktion wurde daher mit der minimal notwendigen Lösungsmittelmenge nachvollzogen und der luftdicht verschlossene Reaktionskolben mehrere Tage in Trockeneis gelagert. Tatsächlich bildete sich ein gelber Niederschlag, der sich aber beim Absaugen an Luft sofort entfärbte. Er bestand aus Pb_2Ph_6 , das unter dem Mikroskop als einheitliches, kristallines Produkt erschien, wie man es nur durch langsames Abscheiden aus Lösung, nicht aber durch spontane Zersetzung erhält.

Das heißt, die ursprünglich gelbe Farbe kann nur von sehr geringen Mengen einer intensiv gefärbten Verbindung herrühren, die in der anhaftenden Mutterlauge gelöst war und sich an Luft sofort zersetzte^{a)}. Das erhaltene Pb_2Ph_6 enthielt etwa 2/3 der eingesetzten Bleimenge, der Rest fiel entweder durch Hydrolyse des Filtrats in Form von PbO an oder durch Abziehen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum als weiteres Diplumban und metallisches Pb (Disproportionierung von PbPh_2).

Diese Beobachtungen zeigen, daß bei der Reaktion direkt eine Mischung aus Pb_2Ph_6 und PbPh_2 entsteht, und bereits vor der Hydrolyse der Mutterlauge keine nennenswerten Mengen an Triplumban mehr vorliegen. Seine Zersetzung erfolgt wahrscheinlich nicht nach obenstehender Umlagerungsreaktion, sondern durch einen nukleophilen Angriff von Ph_3PbLi . Der Mechanismus der resultierenden Kettenspaltung wird in Kapitel 3.3.5 erläutert und begründet.

a) Die rötlichgelbe Färbung trat mehr oder weniger intensiv bei allen Umsetzungen von R_3PbLi auf, selbst bei der Hydrolyse, der "Farbstoff" war jedoch nie isolierbar. $\text{Pb}_5\text{Ph}_{12}$ liegt nicht vor, da es sich in Gegenwart von Plumbyllithium und THF spontan zersetzt.

Es wurden zahlreiche vergebliche Versuche zur Zurückdrängung dieser Zersetzungsreaktion unternommen, z.B. langsames Zutropfen eines Unterschusses an Ph_3PbLi oder Ersatz von Ph_2PbCl_2 durch Ph_2PbI_2 oder $\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{OAc})_2$. Auch die Umsetzung von Ph_2PbI_2 mit $\text{Ph}_3\text{PbMgBr}^{17)}$ oder einer Suspension von Ph_3PbLi in Diethylether⁸⁾ führten stets nur zum Diplumban als größtem Bruchstück.

3.3.2. Versuchte Darstellung von Octa-p-tolyltriplumban

Die Reaktion verläuft völlig analog wie in Kapitel 3.3.1, auch hier werden 2/3 der eingesetzten Bleimenge in Form von Diplumban zurückgewonnen. Der Rest bleibt als Di-p-tolylblei in THF gelöst und kann hydrolytisch als PbO abgeschieden werden.

3.3.3. Darstellung von Octa-o-tolyltriplumban

In THF ergab die Reaktion von $(\text{o-Tol})_2\text{PbCl}_2$ mit der zweifachen molaren Menge an $(\text{o-Tol})_3\text{PbLi}$ wie bei den Phenyl- und p-Tolylderivaten nur das Diplumban.

Bei der Umsetzung einer Suspension von $(\text{o-Tol})_3\text{PbLi}$ in Diethylether mit dem darin löslichen $(\text{o-Tol})_2\text{PbCl}_2$ bildete sich eine orangerote Färbung, die auch nach der Hydrolyse erhalten blieb. Das Produkt fiel teilweise als Öl an, das sich allmählich zu einem intensiv gefärbten Pulver verfestigte. Mischschmelzpunkt mit einer Originalprobe und ^{207}Pb -NMR-Spektrum ergaben, daß der Hauptbestandteil auch hier das (fast farblose) Diplumban war.

Durch fraktionierte Kristallisation aus Chloroform bei -35°C konnte die orangerote Verbindung angereichert werden. Sie ist etwas leichter löslich als $\text{Pb}_2(\text{o-Tol})_6$, zersetzt sich um 140°C unter Bleiabscheidung und ist als Festsubstanz bei Raumtemperatur stabil.

Es spricht vieles dafür, daß es sich um $\text{Pb}_3(\text{o-Tol})_8$ handelt. Die Elementaranalyse der unreinen Substanz ergab einen Bleigehalt (44.6 %), der zwischen den theoretischen Werten für das Diplumban (43.1 %) und das Triplumban (46.0 %) liegt. Das Produkt zeigt Eigenschaften, die auch für das eindeutig charakterisierte Octa-c-hexyltriplumban (Kapitel 3.3.4)

typisch sind, z.B. die rote Farbe (Absorptionsmaxima um 380 nm) in Verbindung mit der deutlich sichtbaren Thermochromie, die Bleiabscheidung im gleichen Temperaturbereich, die Instabilität der Lösungen, speziell bei wässrigem THF und die (hier langsamere) Zersetzung in Chloroform zu R_3PbCl . Dies und das Fehlen von ^{207}Pb -NMR-Signalen lassen vermuten, daß die beiden Triplumbane in Lösung teilweise in Radikale dissoziieren. Im Gegensatz zu Octa-c-hexyltriplumban gelang die Isolierung des o-Tolylderivates als Reinprodukt nicht, da es sich in der Löslichkeit zu wenig von dem Hauptprodukt $Pb_2(o-Tol)_6$ unterscheidet und beide Verbindungen sehr schlecht kristallisieren, so daß auch die Trennung durch Kristallauslese unmöglich ist. Chromatographische Methoden scheitern bei höheren Plumban-homologen an einer beschleunigten Zersetzung der ohnehin instabilen Lösungen durch Katalysatorwirkung des Säulenmaterials.

3.3.4. Darstellung von Octa-c-hexyltriplumban

Durch Umsetzung einer Suspension von $(c-Hex)_2PbBr_2$ in THF mit $(c-Hex)_3PbLi$ -Lösung bei $-65^\circ C$ gelang erstmals die Darstellung eines reinen kristallinen Triplumbans.



Voraussetzung ist, daß pro Mol $(c-Hex)_2PbBr_2$ maximal 2 Mol $(c-Hex)_3PbLi$ eingesetzt werden, bei einem Überschuß wird wie beim Phenylderivat nur Diplumban und PbO isoliert. Das bestätigt die Vermutung, daß Plumbyllithiumverbindungen Triplumbane unter Spaltung der Pb-Pb-Bindung angreifen.

Zwar wurden auch bei einem Unterschuß an $(c-Hex)_3PbLi$ noch größere Mengen $Pb_2(c-Hex)_6$ und PbO isoliert, doch ist hier die Spaltungsreaktion im Gegensatz zu den arylsubstituierten Triplumbanen nicht mehr dominierend. Ursache ist wohl die wesentlich geringere Löslichkeit der c-Hex-substituierten Plumbanhomologen, sie läßt das Produkt bei der Reaktions-temperatur von $-65^\circ C$ sofort nach der Bildung ausfallen. Das $(c-Hex)_3PbLi$ greift nun in zwei Konkurrenzreaktionen zwei Festprodukte an, das $(c-Hex)_2PbBr_2$ unter Kettenknüpfung und das $Pb_3(c-Hex)_8$ unter Kettenspaltung. Etwa 40 % der eingesetzten Bleimenge werden als Triplumban, 60 % als Diplumban

und PbO isoliert, d.h. die beiden Konkurrenzreaktionen sind von vergleichbarer Geschwindigkeit.

Anders liegen die Verhältnisse bei der Darstellung des wohl sehr leicht löslichen^{a)} Pb_3Ph_8 , das im Vergleich zu dem unlöslichen Ph_2PbCl_2 bevorzugt angegriffen wird. Die Herstellung von $\text{Pb}_3(o\text{-Tol})_8$ in Ether gelingt vermutlich deshalb, weil hier beide Reaktionspartner des $(o\text{-Tol})_3\text{PbLi}$ ähnliche Löslichkeit besitzen.

Bei der Aufarbeitung von $\text{Pb}_3(c\text{-Hex})_8$ muß beachtet werden, daß das gelöste Produkt thermisch instabil ist und durch Zugabe protischer Verbindungen zerstört wird. Es kann daher nicht durch Einengen der Mutterlauge oder Ausfällen mit Methanol oder Wasser gewonnen werden. Bewährt hat sich folgendes Verfahren: Man löst das Triplumban durch kurzzeitiges Erwärmen auf 20°C vollständig in der Mutterlauge und lagert dann den luftdicht verschlossenen Reaktionskolben mindestens zwei Tage bei -35°C . Dabei scheidet sich das Produkt in Form eines schweren grobkristallinen Niederschlages, das Diplumban als feines Pulver ab. Nach der Hydrolyse können so die Verunreinigungen durch Suspendieren in Wasser und Dekantieren bei relativ geringen Verlusten an Triplumban abgetrennt werden. Die Ausbeute an gereinigtem Produkt liegt bei 30 %, sie läßt sich durch stärkeres Abkühlen der Mutterlauge nicht steigern, man erhält dann nur sehr langsam einen feinkristallinen Niederschlag, der sehr schwer in seine Komponenten zu zerlegen ist.

Octa-c-hexyltripplumban kristallisiert in orangeroten triklinen Quadern, sie zeigen beim Aufheizen eine kontinuierliche Farbvertiefung (Thermochromie) und zersetzen sich bei 144 bis 146°C unter Bleiabscheidung. Die Substanz ist wie das entsprechende Diplumban sehr lichtempfindlich, läßt sich aber im Dunkeln bei Raumtemperatur mehrere Tage unzersetzt lagern, nach ein bis zwei Wochen hat sich allerdings an der Oberfläche ein gelber Belag von PbO gebildet.

Die Verbindung ist unlöslich in Methanol und Aceton, wenig löslich in Ether, Petroleumbenzin und Benzol und etwas besser

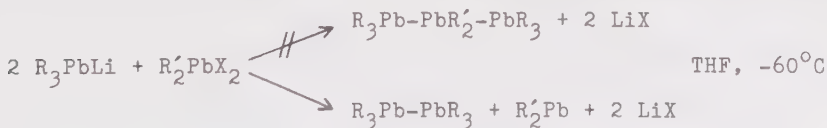
a) Die Löslichkeit von Plumbanhomolgen nimmt mit der Kettenlänge zu, und Pb_2Ph_6 löst sich bereits sehr gut in THF.

in THF und Chloroform. Alle Lösungen sind instabil und trüben sich nach wenigen Minuten, CHCl_3 reagiert mit dem Triplumban unter Bildung von gelbem $(\text{c-Hex})_3\text{PbCl}$, Umkristallisieren ist durch Ausfrieren aus absolutem THF möglich.

Wie bei Tetrakis(triphenylplumbyl)plumban und Octa-o-tolyltriplumban ist auch hier der spektroskopische Nachweis der Polyplumbanstruktur kaum möglich. Das größte Bruchstück im Massenspektrum ist R_3Pb^+ , auch bei Anwendung der FAB- und FD- Methode. Die Schwingungen des Pb-Gerüsts ergeben im IR-Spektrum nur schwache Banden, deren eindeutige Zuordnung am Fehlen von Vergleichsdaten scheitert. Der intensive Laser-Strahl eines Raman-Spektrometers zerstört die Substanz sofort. Ein ^{207}Pb -NMR-Signal ist nicht auffindbar, da die gelöste Substanz offenbar teilweise in Radikale dissoziiert. Dafür spricht auch die rasche Reaktion mit CHCl_3 unter Ausbildung einer Pb-Cl-Bindung. Den einzigen sicheren Beweis für die Triplumbanstruktur lieferte die röntgenographische Einkristallmessung bei tiefer Temperatur (Kapitel 5.3.6).

3.3.5. Versuchte Darstellung gemischt substituierter Triplumbane vom Typ $\text{R}_3\text{Pb-PbR}'_2\text{-PbR}_3$

Analog zur Synthese des Octa-c-hexylderivates wurde versucht, Dreierketten mit zwei verschiedenen Substituenten herzustellen. Die Reaktion gelang nicht, doch gaben die Zersetzungsprodukte wertvolle Aufschlüsse über den Reaktionsmechanismus:

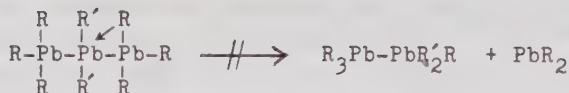


(1) $\text{R} = \text{c-Hex}$, $\text{R}' = \text{Ph}$, $\text{X} = \text{Cl}$

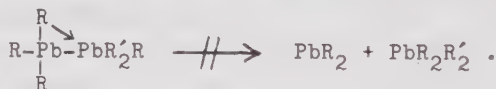
(2) $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}' = \text{c-Hex}$, $\text{X} = \text{Br}$

Nach der Hydrolyse der Mutterlauge wurden in beiden Fällen nur Diplumbane vom Typ Pb_2R_6 und PbO gefunden. Bleiorganyle mit dem Substituenten R' traten nicht auf.

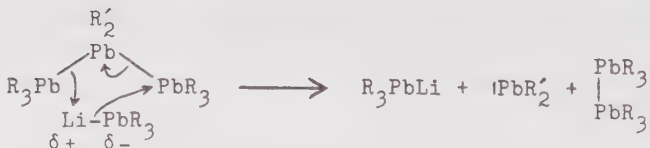
Diese Ergebnisse sprechen gegen den von WILLEMSSENS⁸⁾ vorgeschlagenen Zersetzungsmechanismus durch intramolekulare Umlagerung des Triplumbans (Kapitel 3.3.1),



der entweder gemischt substituierte Diplumbane liefern sollte oder bei weiterer Disproportionierung entsprechende Monoplumbanderivate, z.B.



Eine gute Erklärung für die erhaltenen Produkte liefert die Annahme, daß die intermediär gebildete Dreierkette durch einen nukleophilen Angriff von R_3PbLi wieder gespalten wird:



Das mittlere Kettenglied PbR'_2 hydrolysiert bei der Aufarbeitung zu PbO und $\text{R}'-\text{H}$; R_3PbLi wird stets neu gebildet, so daß bereits katalytische Mengen genügen, um alle Triplumbanmoleküle zu zerstören.

3.4. Experimenteller Teil

3.4.1. Ausgangsmaterialien und Literaturpräparate

Weil die umgesetzten Bleiorganyle im Handel nur vereinzelt und teuer angeboten werden, wurden alle Verbindungen ausgehend von PbCl_2 aufgebaut. Die Umsetzung mit Grignard-Reagenzien ergab in der ersten Stufe Pb_2R_6 , das durch thermische Zersetzung²⁰⁾ PbR_4 als Ausgangsprodukt für die Halogenide und Acetate lieferte. Funktionell substituierte c-Hex-Derivate des Plumbans wurden direkt aus $\text{Pb}_2(\text{c-Hex})_6$ hergestellt, weil das instabile $\text{Pb}(\text{c-Hex})_4$ ⁵⁾ schlecht zugänglich und kaum lagerbar^{a)} ist. Bei den aromatischen Diplumbanen liefert

a) Eine $\text{Pb}(\text{c-Hex})_4$ -Probe war nach einer Woche Lagerung im Dunkeln bei 0°C braun verfärbt.

die direkte Halogenierung in stärkerem Maße Nebenprodukte^{8a)20)} wie PbCl_2 , das z.B. von dem schwerlöslichen Ph_2PbCl_2 kaum abzutrennen ist, daher ist hier der Umweg über PbR_4 vorzuziehen. Für die meisten Synthesereaktionen in den Kapiteln 3.4.1.1 bis 3.4.1.4 gibt es in der Literatur gut ausgearbeitete Vorschriften, so daß - abgesehen von einigen ergänzenden Bemerkungen - auf eine ausführliche Beschreibung verzichtet werden kann.

3.4.1.1. Verbindungen vom Typ Pb_2R_6 und PbR_4

Pb_2Ph_6 ^{8a)18)}, $\text{Pb}_2(\text{o-Tol})_6$ ¹⁸⁾, $\text{Pb}_2(\text{p-Tol})_6$ ¹⁸⁾ und $\text{Pb}_2(\text{c-Hex})_6$ ⁵⁾ wurden durch Umsetzung von PbCl_2 mit R-MgBr in Ether hergestellt.

Da die thermische Stabilität²⁰⁾³¹⁾ des sehr lichtempfindlichen $\text{Pb}_2(\text{c-Hex})_6$ höher ist, als man ursprünglich⁵⁾ angenommen hat, läßt sich die Aufarbeitung vereinfachen:

Nach der Hydrolyse werden Ether und Wasser auf der Nutsche abgesaugt, das Rohprodukt mit Methanol gewaschen, bei 70°C getrocknet und mit siedendem Benzol in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert. Dabei tritt keine Zersetzung ein, wenn durch eine Verkleidung mit Aluminiumfolie Licht sorgfältig ausgeschlossen und thiophenfreies Benzol³¹⁾ (Merck, p.a.) eingesetzt wird. Ausschluß von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit ist auch bei mehrstündigem Kochen nicht erforderlich.

PbPh_4 und $\text{Pb}(\text{p-Tol})_4$ wurden durch thermische Zersetzung¹⁸⁾ der entsprechenden Diplumbane bei 230°C im Trockenschrank hergestellt und durch Extraktion mit Chloroform (PbPh_4) bzw. Benzol ($\text{Pb}(\text{p-Tol})_4$) vom anorganischen Blei (Pb und PbO) abgetrennt. $\text{Pb}(\text{o-Tol})_4$ kann wegen seiner niedrigen Zersetzungstemperatur (ca. 250°C) aus $\text{Pb}_2(\text{o-Tol})_6$ (Zersetzung bei 235°C) nicht durch trockene Pyrolyse gewonnen werden, aber durch 30stündiges Kochen in Xylol⁶²⁾.

3.4.1.2. Halogen- und acetatsubstituierte Pb-, Sn-, Ge- und Si-Organyle

Die Chloride R_3PbCl und R_2PbCl_2 mit $\text{R} = \text{Ph}$ ⁶³⁾, o-Tol ⁶⁴⁾ und p-Tol ⁶⁴⁾ wurden durch Einleiten von HCl in die PbR_4 -

Lösungen dargestellt, Ph_2PbI_2 durch Umsetzung von PbPh_4 mit $\text{Iod}^{8a)65)}$. $(\text{c-Hex})_3\text{PbBr}$ und $(\text{c-Hex})_2\text{PbBr}_2$ entstanden durch Spaltung von $\text{Pb}_2(\text{c-Hex})_6$ mit Brom⁵⁾.

Die Reaktion von CCl_4 mit 4 Molen Ph_3PbLi ergab $\text{C}(\text{PbPh}_3)_4$, das mit Brom zu $\text{C}(\text{PbPh}_2\text{Br})_4^{59a)}$ umgesetzt wurde.

Als Vergleichssubstanzen zur Identifizierung von Zersetzungsprodukten wurden folgende Verbindungen hergestellt:

Ph_3PbOAc , $\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{OAc})_2^{8a)}$ und $(\text{c-Hex})_3\text{PbCl}^{35)}$.

Ph_3SnCl und $(\text{c-Hex})_3\text{SnCl}$ stammten als Industriespende von der Hoechst AG.

Ph_3GeCl wurde aus GePh_4 und GeCl_4 mit AlCl_3 -Katalysator gewonnen⁶⁶⁾.

Ph_3SiCl der Firma Alfa Products (Thiocol/Ventron Division) war Ausgangssubstanz für die Si_2Ph_6 -Darstellung mit Natrium in Xylol⁶⁰⁾.

3.4.1.3. Plumbyl- und Silyllithiumverbindungen

In Anlehnung an die Ph_3PbLi -Darstellung^{8a)} läßt sich folgende allgemeine Arbeitsvorschrift für die Herstellung von R_3PbLi -Lösungen ($\text{R} = \text{Ph}$, o-Tol, p-Tol und c-Hex) anwenden:

Unter Reinstickstoff-Atmosphäre werden 30 g Pb_2R_6 mit ca. 100 ml absolutem THF gelöst (bei $\text{R} = \text{c-Hex}$: 20 g in 100 ml suspendiert), anschließend wird auf ein Gesamtvolumen von 150 ml aufgefüllt und mit einem Eis-Kochsalz-Bad auf etwa -20°C gekühlt. Nach Zugabe der 2.2-fachen molaren Menge an Li-Pulver^{a)} wird 24 h gerührt (Magnetrührer, ca. 800 min^{-1}), wobei die Badtemperatur allmählich auf 0°C ansteigen kann. Nach spätestens 3 h sollte die Reaktion angesprungen sein, was an einer Braunfärbung der Lösung und metallischem Glanz des ursprünglich grauen Li-Pulvers erkennbar ist. Ist die Lithiumoberfläche zu stark oxidiert, tritt erst nach mehr als 10 h eine sichtbare Verfärbung ein. Der Ansatz muß dann meist verworfen werden, weil selbst mehrtägiges Rühren nur noch zu unvollständiger Umsetzung führt.

a) Metallgesellschaft AG, Frankfurt. Lieferung in luftdicht verschlossenen Dosen. Sollte nach dem Öffnen über P_2O_5 gelagert und unter Argon-Atmosphäre eingewogen werden, andernfalls großer Reaktivitätsverlust durch Oxidation der Oberfläche möglich.

Nach Reaktionsende läßt man die trübe, dunkle Lösung noch einige Stunden ruhig stehen, wobei sich ein feiner schwarzer Niederschlag größtenteils absetzt. Danach filtriert man unter leichtem Stickstoffüberdruck durch ein Frittenrohr in einen Vorratskolben. Nach einigen Tagen hat sich die restliche Trübung abgesetzt, die klare hellbraune Lösung ist unter sorgfältigem Luftausschluß bei Raumtemperatur monatelang haltbar.

Zur Darstellung einer Ph₃SiLi-Lösung⁶⁷⁾ werden 3.0 g (0.0058 mol) Si₂Ph₆⁶⁰⁾ und 0.6 g (0.086 mol) Li-Pulver in 30 ml absolutem THF unter N₂-Atmosphäre 5 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Da die tief rotbraune Lösung nicht völlig stabil⁶⁷⁾ ist, wird sie zur weiteren Umsetzung noch am gleichen Tag durch ein Frittenrohr in einen Tropftrichter filtriert. Dabei empfiehlt es sich, das überschüssige Li vor der Fritte durch einen etwa 3 cm langen, lose gestopften Glaswollepfropf abzufangen. Das Umfüllen dauert so nur wenige Minuten. Ohne Glaswolle wird die Fritte verstopft, und die Filtration zieht sich selbst bei 50 Torr N₂-Überdruck über mehrere Stunden hin.

In den folgenden Kapiteln bezieht sich die Mengenangabe von R₃PbLi und Ph₃SiLi stets auf das zur Darstellung eingesetzte Diplumban bzw. Disilan. Die Ausbeute^{8a)55)67)} der Li-Verbindungen liegt allerdings nur bei 80 - 90 %, so daß sich bei Einsatz der stöchiometrischen Menge M₂R₆ in der nachfolgenden Reaktion mit einem Halogenid stets ein geringer Unterschuß an R₃MLi ergibt. Zur Zurückdrängung des nukleophilen Angriffs auf die Pb-M-Bindung ist dies erwünscht.

3.4.1.4. Tetrakis(triphenylplumbyl)plumban

Zur Darstellung von Pb₅Ph₁₂ wurde aus PbCl₂ und Ph-Li⁶⁸⁾ eine Suspension von Ph₃PbLi in Ether hergestellt⁶⁹⁾ und nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum mit Eis/Kochsalz und H₂O₂ hydrolysiert^{8a)9a)}.

3.4.2. Gemeinsame Reaktionsbedingungen bei der Darstellung der Endprodukte

Bei allen Umsetzungen mit R_3PbLi und Ph_3SiLi mußte unter sorgfältigem H_2O -, O_2 - und CO_2 -Ausschluß gearbeitet werden. Die eingesetzten Glasapparaturen wurden im Trockenschrank auf $130^\circ C$ erhitzt, heiß zusammengebaut und unter Durchleiten von Reinstickstoff abgekühlt. Ein schwacher N_2 -Strom durch einen Dreiwegehahn mit Öffnung zu einem Paraffinventil und zum Reaktionskolben hielt während der gesamten Umsetzung einen leichten Inertgasüberdruck aufrecht.

Die eingesetzten 2-Hals-Kolben (300 ml) waren zylinderförmig (Durchmesser 6.5 cm) mit halbrundem Boden. Sie erlaubten gegenüber herkömmlichen Rundkolben eine größere Eintauchtiefe in das Kältebad mit geringerem Abstand zum Magnetrührmotor. Eine eingebraunte Volumenskala ermöglichte das Abmessen von R_3MLi -Lösungen unter Inertgas.

Käufliche Dewar-Gefäße waren wegen ihres Stahlmantels und der großen Wandstärke für das Arbeiten mit Magnetrührmotor ungeeignet. Als Gefäß für das Methanol/Trockeneis-Kältebad diente deshalb die untere Hälfte einer 2l-Chemikalienflasche aus Kunststoff, die in einen Styroporblock von 2 cm Wandstärke eingepaßt war.

3.4.3. Versuchsvorschriften zu Kapitel 3.1

3.4.3.1. Darstellung von Triphenylplumbyl-triphenylstannan^{8a)}

Zu einer Lösung von 10.0 g (0.026 mol) Ph_3SnCl in 50 ml THF werden bei $-50^\circ C$ unter Rühren 0.025 mol Ph_3PbLi in 50 ml THF innerhalb von 30 min zugetropft, wobei ein farbloser Niederschlag fällt. Man rührt unter Temperaturanstieg auf $-30^\circ C$ noch 1 h, anschließend 2 h bei $-78^\circ C$, um das Produkt auszufrieren. Die kalte Suspension wird rasch auf einer Nutsche abgesaugt (Inertgasatmosphäre nicht mehr notwendig) und der Rückstand im Vakuumexsikkator getrocknet. Das Rohprodukt (11.4 g) wird in 50 ml Chloroform gelöst, wenig fester Rückstand abfiltriert und das Filtrat mit 200 ml Petroleumbenzin (Kp. $40-60^\circ C$) versetzt, wobei sich 7.5 g (38 % bezogen auf Ph_3PbLi) farbloses Kristallpulver abscheiden.

3.4.3.2. Darstellung von Tri-c-hexylplumbyl-tri-c-hexylstannan

Zu einer Lösung von 7.5 g (0.019 mol) $(\text{c-Hex})_3\text{PbCl}$ in 50 ml THF werden bei -50°C unter Rühren 0.018 mol $(\text{c-Hex})_3\text{PbLi}$ in 80 ml THF innerhalb von 45 min zugetropft, wobei ein grauer Niederschlag fällt. Man rührt noch 3 h unter Temperaturanstieg auf 0°C und lagert den luftdicht verschlossenen Reaktionskolben über Nacht in einer Kühltruhe (-35°C). Die kalte Mutterlauge wird abgesaugt, der Rückstand (14.9 g) im Vakuum getrocknet und aus 350 ml siedendem Benzol umkristallisiert. Man erhält 11.6 g (77 % bezogen auf $(\text{c-Hex})_3\text{PbLi}$) farblose Kristallblättchen mit perlmutterartigem Glanz.

3.4.3.3. Darstellung von Triphenylplumbyl-triphenylgerman

Analog Kapitel 3.4.3.1 werden 8.8 g (0.026 mol) Ph_3GeCl mit 0.025 mol Ph_3PbLi umgesetzt. Das Produkt ist weniger gut löslich als $\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$, daher wird zum Umfällen der Rohsubstanz das doppelte Volumen an Chloroform und Petroleumbenzin verwendet. Reinausbeute 37 %, farbloses Kristallpulver.

3.4.3.4. Versuchte Darstellung von Triphenylplumbyl-triphenylsilan aus Ph_3PbLi und Ph_3SiCl

Analoge Reaktionsführung wie in Kapitel 3.4.3.1 mit den gleichen molaren Ansätzen an Ph_3PbLi und Halogenverbindung führt zu keiner Umsetzung. Kühlt man den Kolben anschließend 3 Tage lang auf -78°C , fällt als einziger Niederschlag ca. 0.2 g PbPh_4 , ein Nebenprodukt der Ph_3PbLi -Darstellung^{8a)}. Das Filtrat der Mutterlauge wird in 250 ml wasserhaltiges Methanol gegossen, dabei hydrolysiert das unumgesetzte Ph_3PbLi zu 5.4 g (ca. 97 %) PbO , die Si-haltigen Produkte bleiben gelöst.

3.4.3.5. Versuchte Darstellung von Triphenylplumbyl-triphenylsilan aus Ph_3SiLi und Ph_3PbCl

Zu 5.8 g (0.0122 mol) Ph_3PbCl in 50 ml THF wird bei -50°C unter Rühren eine Ph_3SiLi -Lösung (30 ml) aus 3.0 g (0.0058 mol) Si_2Ph_6 innerhalb von 15 min zugetropft, dabei entfärbt sich jeder Tropfen der rotbraunen Flüssigkeit sofort, und ein farb-

loser Niederschlag fällt. Anschließend wird weitere 30 min bei -78°C gerührt und die kalte Suspension auf eine Nutsche gegossen. Der Rückstand wird zuerst einige Minuten mit durchgesaugter Luft, dann bei 70°C getrocknet. Ausbeute 5.0 g (62 % bezogen auf Si_2Ph_6) farbloses, feines Pulver der Mischphase $\text{Pb}_2\text{Ph}_6 \cdot \text{Si}_2\text{Ph}_6$.

In Chloroform lösen sich etwa 3 g/100 ml, die anfangs klare Lösung trübt sich nach wenigen Minuten durch Si_2Ph_6 -Abscheidung. Etwa 10 % des Produktes können wieder ausgefällt werden, wenn man das Filtrat in das doppelte Volumen Petroleumbenzin gießt oder auf das halbe Volumen einengt und über Nacht bei -35°C lagert. Si_2Ph_6 schwimmt an der CHCl_3 -Oberfläche, die ausgefallenen Kristalle der Mischphase haben eine geringfügig höhere Dichte als die Lösung und sinken ab.

Das umkristallisierte Produkt bildet einheitliche Kriställchen (Mikroskop), die deutlich größer sind als bei der Rohsubstanz, die Zersetzungstemperatur (189°C) bleibt unverändert.

3.4.3.6. Darstellung der kristallinen Mischphase $\text{Pb}_2\text{Ph}_6 \cdot \text{Si}_2\text{Ph}_6$ aus Pb_2Ph_6 und Si_2Ph_6

Man löst 0.5 g (0.00096 mol) Si_2Ph_6 in 125 ml siedendem Chloroform, läßt auf etwa 40°C abkühlen und gibt 17 g (0.019 mol) Pb_2Ph_6 in 50 ml Chloroform zu. Die anfänglich klare Lösung trübt sich nach wenigen Minuten durch die Abscheidung feiner, schwebender Kriställchen. Man läßt über Nacht bei maximal 20°C ruhig stehen^{a)}, saugt ab und wäscht den noch feuchten Niederschlag auf der Nutsche sofort mit etwa 30 ml Petroleumbenzin (Kp. $40 - 60^{\circ}\text{C}$) nach, damit sich durch Eintrocknen der anhaftenden Mutterlauge kein Pb_2Ph_6 abscheidet. Ausbeute 0.95 g (71 % bezogen auf Si_2Ph_6), farbloses Kristallpulver, Zersetzung um 189°C .

Das überschüssige Pb_2Ph_6 wird folgendermaßen zurückgewonnen: Man engt das Filtrat (ca. 200 ml einschließlich Petroleumbenzin) auf das halbe Volumen ein, läßt über Nacht bei 0°C

a) Pb_2Ph_6 ist in Lösung nicht völlig stabil, längeres Stehen und erhöhte Temperatur führen zur Bildung von PbPh_4 und PbO .

stehen, filtriert die ausgefallene Mischung aus weiterem $\text{Pb}_2\text{Ph}_6 \cdot \text{Si}_2\text{Ph}_6$ und Pb_2Ph_6 -Zersetzungsprodukten ab und versetzt mit 150 ml Methanol, wodurch der größte Teil des Pb_2Ph_6 wieder rein auskristallisiert.

3.4.4. Versuchsvorschriften zu Kapitel 3.2

Zur Darstellung von Verbindungen des Typs $\text{R}_3\text{Pb-PbR}'_3$ (Kapitel 3.4.4.1 bis 3.4.4.5) läßt sich folgende allgemeine Synthesevorschrift angeben:

Zu 0.011 mol $\text{R}'_3\text{PbCl}$ in 20 ml THF wird bei -60°C unter Rühren 25 ml einer R_3PbLi -Lösung aus 0.0057 mol Pb_2R_6 innerhalb von 10 min zugetropft. Man rührt noch etwa 2 h weiter, während man die Badtemperatur allmählich auf 20°C ansteigen läßt, dabei löst sich ein anfangs ausgefallener Niederschlag wieder auf, und die hellgelbe bis bräunliche Lösung wird fast klar. Das Produkt wird durch Zugabe von 200 ml eiskaltem Methanol ausgefällt. Zur Reinigung fällt man aus einer konzentrierten Lösung in Benzol oder Chloroform erneut mit Methanol.

3.4.4.1. Darstellung von Tri-p-tolyl-triphenyldiplumban¹¹⁾

Ausgangsverbindungen: $(\text{p-Tol})_3\text{PbCl}$ und Ph_3PbLi . Ausbeute: 9.0 g (89 %).

3.4.4.2. Darstellung von Tri-o-tolyl-triphenyldiplumban

Ausgangsverbindungen: $(\text{o-Tol})_3\text{PbCl}$ und Ph_3PbLi . Ausbeute: 9.4 g (93 %).

3.4.4.3. Darstellung von Tri-o-tolyl-tri-p-tolyldiplumban

A) Ausgangsverbindungen: $(\text{o-Tol})_3\text{PbCl}$ und $(\text{p-Tol})_3\text{PbLi}$. Das feuchte Rohprodukt wurde in 60 ml Chloroform gelöst, filtriert, das Filtrat mit 100 ml Methanol versetzt und eingeeengt, bis sich ein Niederschlag bildete (Restvolumen ca. 20 ml). Ausbeute 1.8 g (22 %). Weitere Aufarbeitung der Lösung ergab ein zähes öliges Produkt, das nicht zur Kristallisation zu bringen war.

Für die Elementaranalyse wurde ein Teil des Festproduktes aus siedendem Methanol umkristallisiert; in 250 ml lösten sich etwa 0.1 g.

- B) Ausgangsverbindungen: $(p\text{-Tol})_3\text{PbCl}$ und $(o\text{-Tol})_3\text{PbLi}$.
Aufarbeitung wie oben, Ausbeute 5.2 g (49 %), geringerer Anteil an nicht kristallisierbarem Produkt.

3.4.4.4. Umsetzung von Ph_3PbLi mit $(c\text{-Hex})_3\text{PbBr}$

Die rötliche Mutterlauge schied bei 20°C elementares Pb ab, die Aufarbeitung ergab 5.3 g (90 % bezogen auf $(c\text{-Hex})_3\text{PbBr}$) $(c\text{-Hex})_3\text{PbPh}$, Schmelzpunkt 152°C , Bleiabscheidung bei 189°C . Literaturangaben⁷⁰⁾: Schmelzpunkt $146 - 147^\circ\text{C}$, Bleiabscheidung bei $185 - 193^\circ\text{C}$.

Massenspektrum: Molekülpeak bei $m/e = 534$, 9 % bezogen auf $(c\text{-Hex})_2\text{PbPh}^+$, $m/e = 451$, 100 %.

$^1\text{H-NMR}$: Integralverhältnis $(c\text{-Hex})/\text{Ph-Protonen} = 11/2.2$ (theoretisch $11/1.7$, für das angestrebte Produkt $(c\text{-Hex})_3\text{Pb-PbPh}_3$ $11/5$).

$^{207}\text{Pb-NMR}$: Singulett bei -117.6 ppm bezogen auf TML, für $(c\text{-Hex})_3\text{Pb-PbPh}_3$ wäre ein Multiplett zu erwarten (siehe Kapitel 4.3.2).

3.4.4.5. Umsetzung von $(c\text{-Hex})_3\text{PbLi}$ mit $(p\text{-Tol})_3\text{PbCl}$

Das Rohprodukt (9.4 g) wurde in 150 ml siedendem Benzol gelöst. Beim Abkühlen im Eisbad schieden sich 2.8 g (53 % bezogen auf $(c\text{-Hex})_3\text{PbLi}$) $\text{Pb}_2(c\text{-Hex})_6$ ab, aus dem Filtrat wurden mit 250 ml Methanol 5.1 g (91 % bezogen auf $(p\text{-Tol})_3\text{PbCl}$) $\text{Pb}_2(p\text{-Tol})_6$ ausgefällt.

3.4.4.6. Umsetzung von Ph_3PbLi mit $\text{C}(\text{PbPh}_2\text{Br})_4$

Zu 2.0 g (0.0011 mol) $\text{C}(\text{PbPh}_2\text{Br})_4$ in 20 ml THF wurden bei -50°C unter Rühren 30 ml einer Ph_3PbLi -Lösung aus 0.0022 mol Pb_2Ph_6 innerhalb von 40 min zugetropft, dabei trat eine stetig zunehmende Rotfärbung auf. Die klare Lösung wurde weitere 2 h bei allmählicher Temperatursteigerung auf 0°C gerührt und mit 100 g Eis versetzt, wonach die Farbe allmählich zu hellgelb

verblaßte. Der ausgefallene Niederschlag (4.0 g) wurde abgesaugt, im Vakuum bei 40°C auf 100 ml eingeeengt und mit 150 ml Methanol versetzt. Dabei fielen 2.1 g Pb_2Ph_6 aus, das entspricht 27 % der eingesetzten Pb-Menge.

Bei einem zweiten Ansatz wurde nicht hydrolysiert, sondern die Produkte durch Zugabe von 50 ml wasserfreiem Petroleumbenzin und Einengen im Vakuum gefällt. Aus den 2.6 g rötlich verfärbtem Niederschlag konnte ebenfalls nur Pb_2Ph_6 als einzige bleiorganische Verbindung isoliert werden.

3.4.4.7. Umsetzung von Pb_2Ph_6 mit Essigsäure/Acetanhydrid¹³⁾

Unter Reinstickstoffatmosphäre wurden 60 ml Essigsäure^{a)} zur Entfernung von Wasser 3 h lang mit 28 ml (30 g bzw. 0.29 mol) Acetanhydrid unter Rückfluß gekocht.

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Zugabe von 10.0 g (0.0088 mol) Pb_2Ph_6 wurde unter Rühren die Temperatur innerhalb einer Stunde bis zum Siedepunkt gesteigert. Bei etwa 80°C löste sich das suspendierte Diplumban plötzlich auf. Nach weiteren 20 h Kochen wurde die klare hellgelbe Lösung abgekühlt und in 500 ml einer eiskalten 1/1-Mischung aus Ether/Aceton gegossen, wobei ein farbloser Niederschlag von $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ fiel, der nach Trocknen im Vakuum über KOH 3.1 g (0.0095 mol) wog. Die restliche Lösung ergab beim Eindampfen im Vakuum (20 Torr, Bad 80°C) 3.7 g (0.077 mol) $\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{OAc})_2$. Bei weiteren Ansätzen wurde

- A) die Reaktion abgebrochen, sobald sich das Pb_2Ph_6 bei knapp 80°C gelöst hatte,
- B) bei maximal 50°C gerührt, dabei ging Pb_2Ph_6 im Verlauf von 3 h allmählich in Lösung.

In beiden Fällen ergab die Aufarbeitung auch mengenmäßig die gleichen Produkte wie beim ersten Ansatz. Der Nachweis erfolgte durch Mischschmelzpunkt und Debye-Scherrer-Diagramm.

a) MERCK p.a. mit Garantieschein, Wassergehalt maximal 4 % oder 0.14 mol in 60 ml.

Die $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ -Vergleichsprobe wurde durch Umkristallisieren von käuflichem $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ aus Ethanol gewonnen. $\text{Ph}_2\text{Pb}(\text{OAc})_2$ ohne Kristall-Essigsäure^{8a)} erhält man aus Benzol.

3.4.5. Versuchsvorschriften zu Kapitel 3.3

3.4.5.1. Umsetzung von Ph_3PbLi mit Ph_2PbCl_2

Zu einer gerührten Suspension von 7.8 g (0.0180 mol) Ph_2PbCl_2 in 100 ml THF wurde bei -70°C innerhalb von 2 h 50 ml einer Ph_3PbLi -Lösung aus 15.0 g (0.0171 mol) Pb_2Ph_6 zugetropft, wobei Ph_2PbCl_2 in Lösung ging. Anschließend wurde weitere 3 h unter allmählichem Temperaturanstieg auf 0°C gerührt, dabei erfuhr die Lösung eine Farbvertiefung von gelb nach orange. Unter Stickstoffatmosphäre wurde die eiskalte Mutterlauge durch ein Frittenrohr in einen zweiten Kolben überführt (Rückstand 1.4 g anorganische Produkte) und eine Woche in Trockeneis gelagert. Der abgeschiedene, oberflächlich gelbe Niederschlag entfärbte sich beim Absaugen an Luft sofort. Zurück blieben 15.5 g (0.0177 mol) einheitlich kristallines Pb_2Ph_6 , was 68 % der eingesetzten Pb-Menge entspricht.

3.4.5.2. Umsetzung von $(p\text{-Tol})_3\text{PbLi}$ mit $(p\text{-Tol})_2\text{PbCl}_2$

Der Reaktionsverlauf einschließlich der Farbeffekte war völlig analog der Umsetzung in Kapitel 3.4.5.1. Ausbeute an $\text{Pb}_2(p\text{-Tol})_6$: 68 % bezogen auf die gesamte eingesetzte Pb-Menge.

3.4.5.3. Darstellung von Octa-o-tolyltriplumban

In einer 3-Stufen-Eintopfreaktion wird aus $(o\text{-Tol})\text{Li}$ mit PbCl_2 eine Suspension von $(o\text{-Tol})_3\text{PbLi}$ in Ether hergestellt und mit $(o\text{-Tol})_2\text{PbCl}_2$ umgesetzt.

$(o\text{-Tol})\text{Li}$: In einem 300ml-Kolben mit Rückflußkühler werden zu 12.0 g (0.0702 mol) $(o\text{-Tol})\text{Br}$ in 130 ml Ether 0.95 g (0.137 mol) Li-Pulver mit wenig Ether eingespült und gerührt. Die Reaktion setzt nach wenigen Minuten unter mäßigem Sieden ein. Nach

ihrem Abklingen kocht man noch eine Stunde am Rückfluß, danach ist fast alles Li verbraucht, die Lösung ist hellbraun und enthält einen farblosen Niederschlag von LiBr.

(o-Tol)₃PbLi:

Die (o-Tol)Li-Lösung wird auf -70°C gekühlt und 6.2 g (0.0223 mol) fein gemörsertes PbCl₂ mit 20 ml Ether eingespült. Man rührt 2.5 h und steigert dabei die Badtemperatur zügig bis zu einem Endwert von -10°C. Beim Ausschalten des Rührers scheidet sich zuerst ein schwerer hellbrauner Niederschlag von (o-Tol)₃PbLi, dann ein farbloser von Li-Halogeniden ab.

Pb₃(o-Tol)₈:

Bei -55°C werden zu der (o-Tol)₃PbLi-Suspension 5.0 g (0.0109 mol) (o-Tol)₂PbCl₂ mit 10 ml Ether eingespült. Dabei tritt sofort Farbumschlag nach orangerot ein. Man rührt noch 3 h unter allmählichem Temperaturanstieg auf 20°C, gießt in Eiswasser, neutralisiert mit Essigsäure und saugt ab. Enthält das Filtrat noch eine orangefarbene ölige Phase, wird es erneut durch die Nutsche gegossen, bis sich das restliche Produkt verfestigt und abgeschieden hat. Der Rückstand wird mit 2 × 100 ml Methanol gewaschen, im Vakuum zuerst über Silicagel, dann über KOH getrocknet. Man erhält 14.0 g orangerotes Pulver, das sich bei etwa 130°C entfärbt. Hauptbestandteil ist Pb₂(o-Tol)₆ (Nachweis durch Mischschmelzpunkt und ²⁰⁷Pb-NMR).

Man rührt das Produkt wenige Minuten mit 100 ml Chloroform, wobei bevorzugt die gefärbte Komponente in Lösung geht, saugt ab und lagert das Filtrat 2 Tage bei -35°C in der Kühltruhe. Das auskristallisierte fast farblose Pb₂(o-Tol)₆ (ca. 0.5 g) wird abfiltriert, die Lösung rasch im Vakuum auf 20 ml eingengt und erneut bei -35°C gelagert, wobei sich 0.7 g tiefrotes Pulver abscheiden.

Das ²⁰⁷Pb-NMR-Spektrum zeigt immer noch ein deutliches Pb₂(o-Tol)₆-Signal, der komplexometrisch bestimmte Pb-Gehalt

von 44.6 % liegt näher bei dem errechneten Wert für $\text{Pb}_3(\text{o-Tol})_8$ (46.0 %) als bei dem Wert für $\text{Pb}_2(\text{o-Tol})_6$ (43.1 %) ^{a)}.

3.4.5.4. Darstellung von Octa-c-hexyltriplumban

Zu 100 ml einer $(\text{c-Hex})_3\text{PbLi}$ -Lösung aus 15.0 g (0.0164 mol) $\text{Pb}_2(\text{c-Hex})_6$ werden bei -65°C 8.8 g (0.0165 mol) $(\text{c-Hex})_2\text{PbBr}_2$ mit ca. 10 ml THF eingespült ^{b)}. Die sofort tiefrote Suspension wird 3 h lang unter allmählichem Temperaturanstieg auf -10°C , anschließend wenige Minuten im 20°C warmen Wasserbad gerührt; dabei ist direktes Sonnenlicht zu vermeiden. Danach wird der luftdicht verschlossene Kolben sofort in eine Kühltruhe gebracht, wo er mindestens 2 Tage lang bei -35°C gelagert wird, damit das Produkt auskristallisiert.

Der Kolbeninhalt wird in 0.5 l Eiswasser gegossen und mit Essigsäure angesäuert, bis sich die schweren, roten Kristalle des Produktes absetzen. Die Verunreinigungen (PbO , $\text{Pb}_2(\text{c-Hex})_6$) lassen sich durch Rühren leicht in der wässrigen Phase suspendieren und abgießen. Man wäscht und dekantiert noch mehrmals mit verdünnter Essigsäure, Wasser und zuletzt Methanol. Der Rückstand wird im Vakuum über KOH getrocknet. Ausbeute 6.6 g (31 % bezogen auf $\text{Pb}_2(\text{c-Hex})_6$).

Zum Umkristallisieren löst man 6.0 g unter Lichtschutz in 100 ml absolutem THF, filtriert rasch und lagert das Filtrat unter Stickstoffatmosphäre mindestens 2 Tage bei -35°C . Absaugen ergibt 4.4 g kristallines Reinprodukt.

Führt man die gleiche Umsetzung ausgehend von 21 g (0.023 mol) $\text{Pb}_2(\text{c-Hex})_6$ durch, was einen etwa 40%igen Überschuß an $(\text{c-Hex})_3\text{PbLi}$ ergibt, tritt anfangs ebenfalls die Rotfärbung von $\text{Pb}_3(\text{c-Hex})_8$ auf, verblaßt aber im Laufe der Reaktion. Die Aufarbeitung ergibt nur $\text{Pb}_2(\text{c-Hex})_6$ und anorganisches Blei, aber keine Spur von Triplumban.

a) Berücksichtigt man, daß dieses Pb-Bestimmungsverfahren meist etwas zu tiefe Werte liefert (siehe Kap. 3.4.7), kann man $\text{Pb}_3(\text{o-Tol})_8$ als Hauptbestandteil ansehen.

b) Legt man eine Suspension von $(\text{c-Hex})_2\text{PbBr}_2$ vor und tropft die $(\text{c-Hex})_3\text{PbLi}$ -Lösung langsam zu, erhält man etwa die gleiche Ausbeute.

3.4.5.5. Umsetzung von Ph_3PbLi mit $(\text{c-Hex})_2\text{PbBr}_2$

Analog Kapitel 3.4.5.4 wurden 4.0 g (0.075 mol) $(\text{c-Hex})_2\text{PbBr}_2$ mit 0.015 mol Ph_3PbLi umgesetzt, die -35°C kalte Reaktionsmischung mit Eiswasser hydrolysiert und das abgesaugte Rohprodukt (8.5 g) im Vakuum getrocknet. Beim Rühren mit 100 ml Chloroform blieben 3.8 g anorganisches Blei (löslich in verdünnter Essigsäure) ungelöst zurück. Das Filtrat wurde in mehreren Stufen eingengt und bei -35°C gelagert, wobei insgesamt 2.9 g (44 % bezogen auf Ph_3PbLi) Pb_2Ph_6 ausgefroren wurden.

3.4.5.6. Umsetzung von $(\text{c-Hex})_3\text{PbLi}$ mit Ph_2PbCl_2

Analog Kapitel 3.4.5.4 wurden 2.5 g (0.0058 mol) Ph_2PbCl_2 mit 0.011 mol $(\text{c-Hex})_3\text{PbLi}$ umgesetzt und entsprechend Kapitel 3.4.5.5 aufgearbeitet. Aus 6.6 g Rohprodukt wurden 2.9 g anorganische Bleiverbindungen und 2.1 g (42 % bezogen auf $(\text{c-Hex})_3\text{PbLi}$) $\text{Pb}_2(\text{c-Hex})_6$ isoliert.

3.4.6. Züchtung von Einkristallen

3.4.6.1. $\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$ - Kristalle

Eine bei 50°C gesättigte $\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$ -Lösung in Cyclohexan wurde filtriert, etwas verdünnt und im Abzug bei Raumtemperatur auf etwa $1/3$ des ursprünglichen Volumens eingedunstet. Die gemessene Dichte verschiedener Ansätze streute im Bereich von 1.73 bis 1.77 g/cm^3 und lag damit deutlich höher als die röntgenographisch ermittelte Dichte von 1.69 g/cm^3 . Eine Lösung ausgelesener Kristalle zeigte im ^{207}Pb -NMR-Spektrum neben dem $\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$ -Signal ein Pb_2Ph_6 -Signal. Die beiden isostrukturellen Verbindungen (siehe Kapitel 5.3.1) können also Mischkristalle variabler Zusammensetzung bilden. Mit der Schwebemethode wurde für einen Pb_2Ph_6 -Kristall eine Dichte von 1.88 g/cm^3 , für den röntgenographisch vermessenen $\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$ -Kristall eine Dichte von 1.74 g/cm^3 ermittelt, d.h. er bestand zu etwa einem Viertel aus Diplumban. Bei dem eingelagerten Pb_2Ph_6 handelt es sich wahrscheinlich um unvollständig abreagiertes Ausgangsmaterial der Ph_3PbLi -Darstellung. Eine $\text{Ph}_3\text{Pb-SiPh}_3$ -analoge Zersetzung des $\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$ zu Diplumban und Distannan ist nicht zu beobachten; in einer Lösung des Rohproduktes wurde kein ^{119}Sn -NMR-Signal des Sn_2Ph_6 ($\delta = -143.6 \text{ ppm}$ gegen SnMe_4) gefunden.

3.4.6.2. $\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_3$ - Kristalle

Analog Kapitel 3.4.6.1 durch Eindunsten einer Lösung in Cyclohexan. Die erhaltenen Kristalle bestanden hier einheitlich aus $\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_3$.

3.4.6.3. $\text{Pb}_2\text{Ph}_6 \cdot \text{Si}_2\text{Ph}_6$ - Mischphase

In einem Reagenzglas wurden 0.02 g Si_2Ph_6 in 5 ml heißem Chloroform gelöst, nach kurzem Abkühlen 0.68 g Pb_2Ph_6 zugegeben und mit einem Stopfen verschlossen. Aus der anfangs klaren Lösung schied sich bei Raumtemperatur über Nacht ein grobkristalliner, verwachsener Niederschlag ab, von dem etwa $3/4$ abgetrennt und der Rest unter Erwärmen erneut in der

Mutterlauge gelöst wurde. Aufbewahrung in einem Styroporblock sorgte für eine verzögerte Abkühlung. Nach 2 Tagen wurden die abgeschiedenen Kristalle abgesaugt und mit Petroleumbenzin gewaschen.

3.4.6.4. $\text{Pb}_2\text{Ph}_3(\text{p-Tol})_3$ - Kristalle

Eine gesättigte Lösung in einer 1/1-Mischung aus Chloroform/Ethanol wurde im Abzug eingedunstet. Die entstandenen Kristallquader waren durchweg verwachsen, doch ließen sich für röntgenographische Untersuchungen geeignete Bruchstücke abtrennen.

Aus Cyclohexan lassen sich gut ausgebildete hexagonale Kristallplättchen der Zusammensetzung $\text{Pb}_2\text{Ph}_3(\text{p-Tol})_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}$ gewinnen¹¹⁾, deren Struktur an Luft durch Lösungsmittelabgabe sehr schnell zusammenbricht. Mehrere Versuche, in Cyclohexan-atmosphäre zügig präparierte Kristalle auf dem Diffraktometer zu vermessen, scheiterten an einem schlechten Signal-Untergrund-Verhältnis der Reflexe.

3.4.6.5. $\text{Pb}_2(\text{c-Hex})_6$ - Kristalle

Eine Lösung einer Spatelspitze $\text{Pb}_2(\text{c-Hex})_6$ in 2 ml Schwefelkohlenstoff (p.a.) wurde in ein Bechergläschen von 2 cm Durchmesser filtriert und in einem geschlossenen Exsikkator mit Silicagel-Füllung bei $+3^\circ\text{C}$ (Kühlschrank, Dunkelheit) gelagert. Nach etwa 12 h war der größte Teil des Lösungsmittels verdunstet und absorbiert, die ausgefallenen Kristalle wurden abgesaugt.

3.4.6.6. $\text{Pb}_3(\text{c-Hex})_8$ - Kristalle

Ein 50ml-Zweihalskolben wurde mit Reinstickstoff gespült, darin mit Hilfe eines Magnetrührers 0.3 g reines $\text{Pb}_3(\text{c-Hex})_8$ in 10 ml absolutem THF gelöst und die leicht trübe Lösung rasch durch ein Faltenfilter in einen zweiten Kolben mit N_2 -Atmosphäre gegossen. Das luftdicht verschlossene Gefäß wurde in einem Styroporblock 3 Tage lang in einer Kühltruhe bei -35°C gelagert und der entstandene Niederschlag abgesaugt.

Das Verfahren ist schlecht reproduzierbar, nur etwa jeder 10. Ansatz liefert Kristalle ohne Verwachsungen.

3.4.6.7. Pb(PbPh₃)₄ - Kristalle

Das gleiche Verfahren wie bei Pb₂(c-Hex)₆ (Kapitel 3.4.6.5) wurde bei -35°C angewandt, der Exsikkator mußte wegen der Zersetzlichkeit der gelösten Substanz vorgekühlt werden. Der Boden des Bechergläschens war von außen mit weißem Papier beklebt, sobald sich darauf nach 2 bis 3 Tagen die ersten Kristalle abzeichneten, wurde abgesaugt.

Es entstand eine geordnete kristalline Mischphase der röntgenographisch ermittelten Zusammensetzung 2Pb₅Ph₁₂·Pb₂Ph₆·3CS₂, die nur bei Trockeneisttemperatur ohne allmählichen Strukturzerfall (Rißbildung und Trübung) gelagert werden konnte.

Diese Modifikationsumwandlung ging bei 20°C offensichtlich nicht unter Abgabe von Kristall-CS₂ vonstatten; denn auf der Thermowaage^{a)} war dabei kein Gewichtsverlust festzustellen. Bereits bei 40°C trat zusätzlich chemische Zersetzung ein, die rote Farbe verblaßte allmählich zu hellgelb (PbO ?), und der Gewichtsverlust betrug nach 6 h 20.1 %. Rechnerisch ergibt sich für die obenstehende Zusammensetzung bei Abgabe des CS₂ ein Gewichtsverlust von lediglich 4.5 %. Die chemische Zersetzung verfälscht also die thermogravimetrische Bestimmung des Kristalllösungsmittelgehaltes beträchtlich. Dies gilt auch dann, wenn der Gehalt an CS₂ doppelt so hoch sein sollte wie strukturanalytisch ermittelt, was die Differenz zwischen gemessener und röntgenographischer Dichte vermuten läßt (siehe Kapitel 5.2.7).

a) Meßgerät: Stanton Redcroft TG 750

3.4.7. Übersicht über die hergestellten Kettenmoleküle

In Tabelle 4 sind die dargestellten Endprodukte zusammengefaßt. Beim Erhitzen scheiden sie alle spätestens am Schmelzpunkt elementares Pb ab. Die angegebenen Zersetzungspunkte wurden in einem Kofler-Heizblock gemessen und sind unkorrigiert. Sie sind etwas von der Aufheizgeschwindigkeit abhängig, aber im Bereich von etwa $\pm 3^{\circ}\text{C}$ reproduzierbar. Zum Vergleich der thermischen Stabilität sind in Tabelle 5 die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte der Ausgangsverbindungen vom Typ $\text{R}_3\text{M-MR}_3$ angegeben.

Die C- und H-Analysen wurden im mikrochemischen Labor des Instituts für Organische Chemie durchgeführt. Die Pb-Bestimmung erfolgte komplexometrisch mit Titriplex und Indikator-Puffer-Tablette in wässriger Lösung^{8a)75)}. Dazu mußte die Substanz durch Abrauchen mit Nitriersäure in anorganisches Pb(II) überführt werden. Bei den gemischten Si-, Ge- und Sn-haltigen Verbindungen entstand dabei als Nebenprodukt ein feiner Niederschlag von MO_2 in der Analysenlösung, der offenbar durch Absorption von Pb^{2+} die Schärfe und Reproduzierbarkeit des Umschlagspunktes merklich beeinträchtigte. Bei diesen Verbindungen sind daher die Pb-Analysenwerte wesentlich ungenauer als bei den reinen Bleiorganen.

Tabelle 4: Übersicht über die dargestellten Endprodukte

Verbindung	Zersetzungspunkt in °C (Literaturwert)	Farbe	Elementaranalyse		
			% C	% H	% Pb
			(berechnet)		
$\text{Pb}_2\text{Ph}_6 \cdot \text{Si}_2\text{Ph}_6$	189	farblos	60.96 (61.96)	4.25 (4.33)	$\pm 30^{\text{e)}$ (29.7)
$\text{Ph}_3\text{Pb}-\text{GePh}_3$	195 ^{c)} (227) ³⁰⁾	farblos	57.77 (58.24)	4.27 (4.07)	$\pm 30^{\text{e)}$ (27.9)
$\text{Ph}_3\text{Pb}-\text{SnPh}_3^{\text{a)}$	110 ^{c)} (110) ^{8a)}	farblos	52.22 (54.84)	3.59 (3.83)	$\pm 35^{\text{e)}$ (26.3)
$(\text{c-Hex})_3\text{Pb}-\text{Sn}(\text{c-Hex})_3$	230 ^{c)}	farblos	52.66 (52.42)	8.28 (8.07)	$\pm 23^{\text{e)}$ (25.1)
$\text{Pb}_2\text{Ph}_3(\text{o-Tol})_3$	168	blaußgelb	50.66 (50.97)	3.82 (3.95)	44.9 (45.1)
$\text{Pb}_2\text{Ph}_3(\text{p-Tol})_3$	132 (132) ¹¹⁾	farblos	50.61 (50.97)	3.82 (3.95)	45.0 (45.1)
$\text{Pb}_2(\text{o-Tol})_3(\text{p-Tol})_3$	± 155	blaußgelb	52.18 (52.48)	4.13 (4.40)	42.7 (43.1)
$\text{Pb}_3(\text{c-Hex})_8$	145 ^{c)}	rot	44.71 (44.80)	7.07 (6.89)	47.1 (48.3)
$\text{Pb}_3(\text{o-Tol})_8^{\text{d)}$	± 145	rot	48.70 (49.80)	3.91 (4.18)	44.6 (46.0)
$\text{Pb}_5\text{Ph}_{12}^{\text{b)}$	$\pm 115^{\text{c)}$	rot	44.77 (44.09)	3.19 (3.08)	- (49.5)

a) Mischkristalle mit Pb_2Ph_6 , dadurch Erhöhung der Pb- und Erniedrigung der C- und H-Analysenwerte.

b) Ausgelesene Kristalle, für die Pb-Analyse stand zu wenig Reinsubstanz zur Verfügung.

c) Allmähliche Zersetzung bereits bei Raumtemperatur.

d) Keine Reinsubstanz, Analysenwerte daher ungenau.

e) Unscharfer Endpunkt der Titration durch MO_2 -Niederschlag.

Tabelle 5: Schmelz- und Zersetzungspunkte von Verbindungen
des Typs R_3M-MR_3

M	R	F in °C	Literatur
Si	Ph	363-370	60)72)
Ge	Ph	345-354	71)72)
Sn	Ph	232	73)
Sn	c-Hex	300 (Zers.)	74)
Pb	Ph	155 (Zers.)	8)17)18)
Pb	o-Tol	230 (Zers.)	17)18)
Pb	p-Tol	195, 244 (Zers.) ^{a)}	20)17)
Pb	c-Hex	190 (Zers.)	5)20)31)

a) Widersprüchliche Angaben, nach eigenen Messungen
sind 195°C zutreffend.

4. Spektroskopische Untersuchungen

=====

4.1. Massenspektren

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte mit einem Gerät vom Typ CH4 der Firma Varian MAT, die Ionisierung durch Elektronenstoß mit einer Energie von 70 eV ($1.1 \cdot 10^{-17}$ J). Für $\text{Pb}_3(\text{c-Hex})_8$ wurde zusätzlich die FD- und FAB-Methode^{a)} angewandt, doch war auch damit kein Molekülpeak nachzuweisen.

Die charakteristischen Isotopenmuster der Si-, Ge-, Sn- und Pb-haltigen Fragmente wurden zur Stützung der Zuordnung mit dem Programm PEEKS⁷⁶⁾ rechnerisch simuliert und verglichen.

In den folgenden Kapiteln beschränkt sich die Wiedergabe der Massenspektren auf die Bruchstücke, die auf den direkten Zerfall von Teilchen mit M-M- oder M-C-Bindung zurückgeführt werden können. Weitere Abbauprodukte der abgespaltenen Substituenten ($m/e < 150$) haben im Spektrum zwar oft die höchste Intensität, sind aber für diese Arbeit nicht von Interesse.

4.1.1. Fragmentierung von Verbindungen des Typs $\text{Pb}_n\text{R}_{2n+2}$

Einheitlich substituierte Plumbanhomologe der Kettenlänge $n = 2, 3$ und 5 (verzweigt) zeigten wegen ihrer geringen Stabilität niemals einen Molekülpeak, das schwerste Fragment war in der Regel $\text{PbR}_3^{+b)}$. Die beiden stabilsten Diplumbane ($\text{R} = \text{c-Hex}$ und o-Tol) ergaben darüber hinaus mit geringer Intensität Fragmente vom Typ $\text{Pb}_2\text{R}_5^{+}$. Der weitere Abbau des R_3Pb^{+} -Ions erfolgt offenbar nur unter Abspaltung von R-R, so daß als nächstleichteres Bruchstück RPb^{+} entsteht. Bei den Diplumbanen wurde entsprechend niemals R_2Pb^{+} gefunden. Ein solches Fragment trat ausschließlich bei Verbindungen des

a) FD = "Field Desorption", FAB = "Fast Atom Bombardment".
Diese Versuche erfolgten mit einem Massenspektrometer vom Typ Finnigan MAT 312.

b) Möglicherweise wird die Pb-Pb-Bindung nicht erst beim Ionisieren gespalten, sondern bereits beim Übertritt des Moleküls in die Gasphase.

Typs $R_3Pb-PbR_2-PbR_3$ auf, wo es als mittleres Kettenglied im Molekül bereits vorgebildet ist. Dieses war der einzige Hinweis auf eine Triplumbanstruktur, der aus den Massenspektren gewonnen werden konnte. Die Zuordnung der Fragmente ist in Tabelle 6 wiedergegeben.

Tabelle 6: Massenspektren der homosubstituierten Plumbanhomologen,
m/e (Relative Intensität in % des höchsten Peaks)

Substanz Probenheizung ^{b)}	Pb ₂ Ph ₆ 130°C	Pb(PbPh ₃) ₄ 90°C	Pb ₂ (o-Tol) ₆ 140°C	Pb ₃ (o-Tol) ₈ 100°C	Pb ₂ (p-Tol) ₆ 130°C	Pb ₂ (c-Hex) ₆ 140°C	Pb ₃ (c-Hex) ₈ 90°C
R-R'	154 (91)	154 (36)	182(100)	182 (18)	182(100)	166 (13)	166(100)
Pb ⁺	208 (39)	208 (44)	208 (8)	208 (18)	208 (29)	208 (1)	208 (18)
Pb-R ⁺	285 (48)	285 (53)	299 (5)	299 (49)	299 (27)	291 (26)	291 (59)
PbR ₂ ⁺	-	-	-	390 (14)	-	-	374 (7)
PbR ₃ ⁺	439(100)	439(100)	481 (15)	481(100)	481 (58)	457(100)	457 (64)
Pb ₂ R ₅ ⁺	-	-	871 (4)	871 (1)	-	831 (18)	-

a) Folgende zusätzlichen Fragmente konnten nicht zugeordnet werden:

Pb₂(c-Hex)₆: 210 (3), 245 (9), 328 (17)

Pb₃(c-Hex)₈: 210 (23).

Sie weisen nicht das typische Isotopenmuster Pb-haltiger Ionen auf.

b) Stets unterhalb der Zersetzungstemperatur im Kofler-Heizblock.

4.1.2. Fragmentierung von Verbindungen des Typs $R_3Pb-PbR'_3$

Bei den asymmetrisch substituierten Diplumbanen trat ebenfalls kein Molekülpeak auf, sondern als schwerstes Fragment $Pb(Tol)_3^+$ bzw. $PbPh_3^+$. Daneben wurden aber auch die Ionen $Pb(Tol)_2Ph^+$ und $Pb(Tol)Ph_2^+$ mit hoher Intensität beobachtet. Wie die Spektren von $Pb_2(o-Tol)_6$ und $Pb_2(p-Tol)_6$ (voriges Kapitel) zeigen, bilden sich solche Bruchstücke, die gleichzeitig Ph und Tol enthalten, nicht durch Zerfall von $Pb(Tol)_3^+$. Man muß daher annehmen, daß die asymmetrischen Diplumbane gemischt substituierte Plumbylgruppen enthalten^{a)}. Vermutlich bestehen sie aus wenigstens zwei Komponenten: $R_3Pb-PbR'_3$ und $R_2R'Pb-PbRR'_2$. Auch die vielfach aufgespaltenen ^{207}Pb -NMR-Signale (Kapitel 4.3.2) zeigen, daß die Substanzen jeweils mehr als zwei unterscheidbare Arten von Pb-Atomen enthalten.

Trennungsversuche durch fraktionierte Kristallisation ergaben stets einheitliche feinkristalline Produkte, d.h. wenn bei der Darstellung verschiedene Moleküllarten entstehen, haben sie praktisch gleiche Löslichkeit. Die Fragmente und ihre Zuordnung sind in Tabelle 7 zusammengefaßt.

- a) Möglich, wenn auch nicht wahrscheinlich, ist eine Substituentenumlagerung beim Bruch der Pb-Pb-Bindung.

Tabelle 7: Massenspektren der gemischt substituierten Diplumbane,
m/e (Relative Intensität in % des höchsten Peaks)

Substanz Probenheizung	$Ph_3Pb-Pb(o-Tol)_3$ 120°C	$Ph_3Pb-Pb(p-Tol)_3$ 70°C	$(o-Tol)_3Pb-Pb(p-Tol)_3$ 110°C
Ph-Ph [†]	154 (88)	154 (95)	
Ph-Tol [†]	168 (97)	168 (100)	
Tol-Tol [†]	182 (58)	182 (82)	182 (100)
Pb [†]	208 (42)	208 (52)	208 (15)
Pb-Ph ⁺	285 (89)	285 (51)	
Pb-Tol ⁺	299 (51)	299 (50)	299 (22)
PbPh(Tol) [†]	375 (9)	-	
PbPh ₃ ⁺	439 (40)	439 (26)	
PbPh ₂ (Tol) ⁺	453 (100)	453 (59)	
PbPh(Tol) ₂ ⁺	467 (77)	467 (72)	
Pb(Tol) ₃ ⁺	481 (15)	481 (24)	481 (46)

4.1.3. Fragmentierung von Verbindungen des Typs R_3Pb-MR_3

Die beiden Produkte mit Pb-Sn-Bindung zeigten keinen Molekülpeak, das stabilere c-Hex-Derivat aber ebenso wie $Ph_3Pb-GePh_3$ ein $PbMR_5^+$ -Signal. Bevorzugter erster Fragmentierungsschritt war der Bruch der Pb-M-Bindung. Der weitere Abbau des PbR_3 -Ions erfolgte wie bei den Diplumbanen durch Abspaltung von R-R, so daß PbR_2^+ in den Spektren nicht auftrat. MR_3^+ zerfiel dagegen durch schrittweise Abspaltung von R zu MR_2^+ , MR^+ und M^+ .

In Tabelle 8 sind die Fragmente zusammengestellt. Das Spektrum der $Pb_2Ph_6 \cdot Si_2Ph_6$ -Mischphase (Darstellungsversuch $Ph_3Pb-SiPh_3$) ist ebenfalls wiedergegeben und den Spektren der beiden reinen Komponenten gegenübergestellt.

Tabelle 8: Massenspektren der Pb-M-Verbindungen (M = Sn, Ge und Si),
m/e (Relative Intensität in % des höchsten Peaks)

Substanz	(c-Hex) $_3Pb$ (c-Hex) $_3Sn$	$Ph_3Pb-SnPh_3$	$Ph_3Pb-GePh_3$	Pb_2Ph_6 $\cdot Si_2Ph_6$	$Pb_2Ph_6^e$	$Si_2Ph_6^e$
Probenheizung	165°C	80°C	160°C	120°C	130°C	190°C
$R-R^+$	-	154 (22)	154 (53)	154 (20)	154 (20)	154 (2)
M^+	120 (3)	120 (15)	74 (-) ^{b)}	c)		e)
MR^+	203 (-) ^{a)}	197 (24)	151 (27)	105 (4)		105 (8)
MR_2^+	286 (19)	274 (22)	228 (17)	182 (9)		182 (8)
MR_3^+	369 (29)	351 (63)	305 (100)	259 (100)		259 (100)
Pb^+	208 (2)	208 (42)	208 (33)	208 (9)	208 (9)	
PbR^+	291 (100)	285 (45)	285 (98)	285 (10)	285 (11)	
PbR_3^+	457 (2)	439 (100)	439 (13)	439 (22)	439 (22)	
$PbMR_4^+$	-	-	588 (8)			
$PbMR_5^+$	741 (19)	-	665 (80)			
Molekülpeak	-	-	742 (<1)	518 (22) ^{d)}		518 (4)

a) Überlagert von weitererem Fragment mit höchstem Peak bei 205.

b) Überlagert von Ph-Fragmenten.

c) Si^+ : m/e = 28 wie N_2^+ , daher nicht meßbar.

d) Molekülpeak von Si_2Ph_6 .

e) Zum Vergleich, Intensitäten auf PbR_3^+ - bzw. SiR_3^+ -Peak von $Pb_2Ph_6 \cdot Si_2Ph_6$ skaliert.

4.2. ^{13}C -NMR-Spektren

Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit einem Gerät WP-80-DS der Firma Bruker bei einer Frequenz von 20.15 MHz unter ^1H -Entkopplung aufgenommen. Die eingesetzten Lösungen waren gesättigt, bei den sehr gut löslichen Ph- und p-Tol-Derivaten halb gesättigt (maximal 0.20 g/ml). Substanzen mit aromatischen Substituenten wurden in CDCl_3 gelöst, c-Hex-Derivate in Benzol- $\text{D}_6^{\text{a)}$. Soweit nicht anders vermerkt, lag die Proben-temperatur bei 30°C .

Die Isotope ^{207}Pb (relative Häufigkeit 22.6 %) oder ^{119}Sn (8.56 %) und ^{117}Sn (7.61 %) erzeugen neben den Hauptsignalen Kopplungssatelliten mit den relativen Intensitäten 15 % (^{207}Pb), 5 % (^{119}Sn) und 4 % (^{117}Sn). Die Kopplungskonstanten konnten nur dann bestimmt werden, wenn die Stabilität der Lösung eine hinreichend lange Meßzeit erlaubte.

4.2.1. Chemische Verschiebung und ^{207}Pb -Kopplung der aromatisch substituierten Diplumbane

Ph-Gruppen am gleichen Pb-Atom verhalten sich in Lösung äquivalent und liefern jeweils vier ^{13}C -NMR-Signale, deren Verschiebung bei Plumbanderivaten in der Reihe $\text{C1} > \text{C2}, 6 > \text{C3}, 5 > \text{C4}$ abnimmt⁷⁷⁾, und deren theoretisches Intensitätsverhältnis 1:2:2:1 beträgt. Durch eine behinderte Relaxation des schweratomnahen C1 liefert dieses in der Praxis meist einen kleineren Peak als das gleichhäufige C4.

Die ^{207}Pb - ^{13}C -Kopplungskonstanten nehmen bei Ph in der Reihe $\text{C1} > (\text{C2}, 6 > \text{C3}, 5)^{\text{b)})} > \text{C4}$ ab⁷⁷⁾, das gleiche gilt für p-Tol⁷⁸⁾⁷⁹⁾. Die Zuordnung der Ph-Signale stützt sich auf die veröffentlichten Spektren der Verbindungen M_2Ph_6 ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$ und Pb)⁷⁸⁾⁷⁹⁾. Für die Tol-Derivate des Diplumbans gibt es bisher keine ^{13}C -Daten in der Literatur, lediglich für Verbindungen des Typs

-
- a) Eichung der Spektren mit Lösungsmittelsignal, angegebene δ -Werte auf TMS-Standard umgerechnet, Tieffeldverschiebung positiv.
- b) Jeweils ca. 70 Hz, bei Pb_2R_6 : $\text{C2}, 6 > \text{C3}, 5$, bei PbR_4 $\text{C3}, 5 > \text{C2}, 6$.

$\text{Pb}(\text{Tol})_4^{78)79)}$. Im Vergleich zur Ph-Gruppe wächst bei den Tol-Gruppen die chemische Verschiebung des CH_3 -substituierten C-Atoms im aromatischen Kern, daraus ergibt sich folgende Abstufung:

p-Tol: $\text{C1} > \text{C2}, 6 = \text{C4} > \text{C3}, 5$

o-Tol: $\text{C1} > \text{C2} > \text{C6} > \text{C4} > \text{C3} > \text{C5}$

Die niedrigere Symmetrie der o-Tol-Gruppe führt zu sechs verschiedenen Signalen vergleichbarer Intensität. Ihre ^{207}Pb - ^{13}C -Kopplungskonstanten unterscheiden sich teilweise von den entsprechenden Ph- und p-Tol-Daten, die Beträge sind bei den drei methylnahen C-Atomen (C2, C1 und C3) deutlich geringer. Man findet die Reihenfolge $\text{C1} > \text{C5} = \text{C6} > \text{C3} > \text{C2} > \text{C4}$.

Bei den Methylgruppen ergibt sich in ortho-Stellung eine größere chemische Verschiebung und ^{13}C - ^{207}Pb -Kopplungskonstante als in para-Stellung.

In den Tabellen 9 bis 11 sind die ^{13}C -NMR-Daten zusammengefaßt, geordnet nach den Verbindungstypen $\text{Pb}_n\text{R}_{2n+2}$, $\text{Pb}_2\text{R}_3\text{R}'_3$ und $\text{Ph}_3\text{Pb-MPh}_3$. Anhand der Diplumban-Spektren geben die Abbildungen 1 bis 3 jeweils ein übersichtliches Beispiel für Ph-, o-Tol- und p-Tol-substituierte Bleiorganyle.

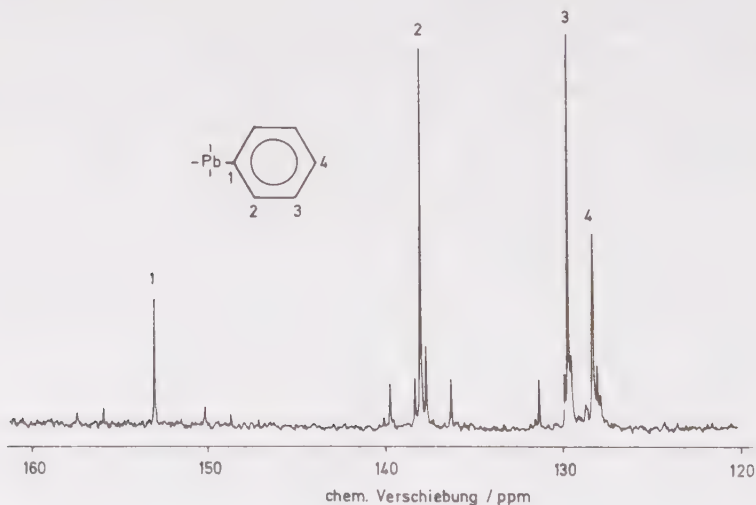


Abbildung 1: ^{13}C -NMR-Spektrum von Pb_2Ph_6

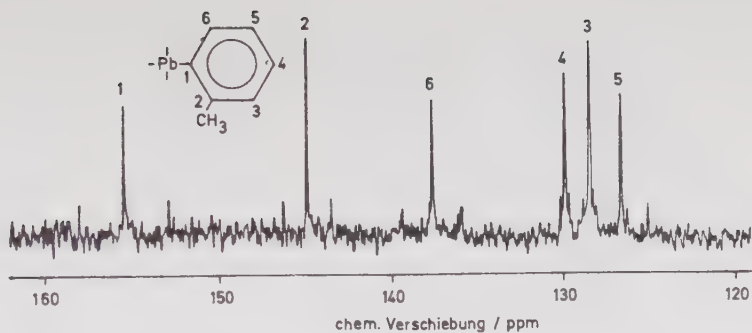


Abbildung 2: ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{Pb}_2(\text{o-Tol})_6$
(nur Signale der C-Atome im aromatischen Ring)

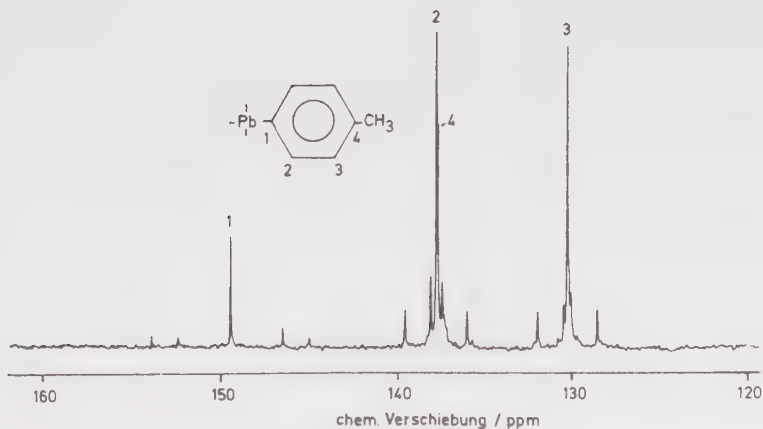


Abbildung 3: ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{Pb}_2(\text{p-Tol})_6$
(nur Signale der C-Atome im aromatischen Ring)

Tabelle 9: ^{13}C -NMR-Daten der aromatisch substituierten Verbindungen des Typs $\text{Pb}_n\text{R}_{n+2}$, chemische Verschiebung δ gegen TMS in ppm ($J(^{207}\text{Pb}-^{13}\text{C})$ in Hz)

		PbPh_4 ⁷⁷⁾	Pb_2Ph_6	$\text{Pb}_3\text{Ph}_{12}$ ^{a)b)c)}	$\text{Pb}_2(\text{o-Tol})_6$	$\text{Pb}_3(\text{o-Tol})_8$ ^{a)} PbR_3 PbR_2	$\text{Pb}_2(\text{p-Tol})_6$
C1	δ	150.2	152.9	155.0	155.4	158.7	149.4
	1J		(176.7)				(180.4)
	2J		(116.0)		(103.3)		(120.7)
C2	δ	137.6	137.9	137.6	144.9	144.8	137.8
	2J	(67.4)	(70.4)		(55.7)		(72.6)
	3J		(13.0)				(8.2)
C3	δ	129.1	129.6	129.6	128.5	128.3	130.3
	3J	(79.9)	(66.4)				(68.4)
	4J		(8.0)		(14.8)		(13.3)
C4	δ	128.6	128.2	128.1	129.9	129.9	137.7
	4J	(19.1)	(16.7)		(7.7)		(15.9)
C5	δ	= C3	= C3	= C3	126.6	126.7	= C3
	3J				(65.3)	(65.3)	
C6	δ	= C2	= C2	= C2	137.6	137.7	= C2
	2J				(72.7)	(70.3)	
$\text{C}(\text{CH}_3)$	δ				25.7	26.1	21.3
	J				(46.4)	24.9 24.7 d) 24.4	(10.3)

a) Diplanar-Signale (Verunreinigung und Zersetzungsprodukt) weggelassen.

b) Proben temperatur -40°C .

c) Weiteres Signal bei 124.6 ppm, siehe Text.

d) Drei Signale, Intensitätsverhältnis etwa 1:1:1.

Tabelle 10: ^{13}C -NMR-Daten der asymmetrischen Diplumbane $\text{Pb}_2\text{R}_3\text{R}'_3$,
chemische Verschiebung gegen TMS in ppm ($J(^{207}\text{Pb}-^{13}\text{C})$ in Hz)

	$\text{Pb}_2\text{Ph}_3(\text{o-Tol})_3$		$\text{Pb}_2\text{Ph}_3(\text{p-Tol})_3$		$\text{Pb}_2(\text{o-Tol})_3(\text{p-Tol})_3$	
	Ph	o-Tol	Ph	p-Tol	o-Tol	p-Tol
C1	153.4 153.2	154.8 154.3	153.1 ^{a)} 153.1 ^{a)}	149.3 149.2	154.6 154.4 153.8	149.5 149.4
C2	137.9 (72.5)	144.8	137.9 (69.7)	137.8 (73.4)	144.9	137.7
C3	129.5 (64.2)	128.6	129.5 (66.0)	130.3 (69.1)	128.5 ^{c)}	130.2 (68.4)
C4	128.0	129.9	128.1	137.9 ^{b)}	129.8	137.7 ^{d)}
C5	= C3	126.7	= C3	= C3	126.4	= C3
C6	= C2	137.5	= C2	= C2	137.9	= C2
$\text{C}(\text{CH}_3)$		26.4 26.2 26.1		21.4 (10.2)	26.6 26.4	21.3 (9.9)

a) Zwei Signale bei 153.1 ppm (gerade noch aufgelöst).

b) Vermutlich überlagert von Ph-C2-Signal.

c) Überlagert von Satellit des p-Tol-C3-Signals.

d) Vermutlich überlagert von p-Tol-C2-Signal.

Tabelle 11: ^{13}C -NMR-Daten von $\text{Ph}_3\text{Pb-MPh}_3$ und $\text{Ph}_3\text{M-MPh}_3$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$),
chemische Verschiebung gegen TMS in ppm ($J(^{207}\text{Pb}-^{13}\text{C})$ oder
 $J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ in Hz)

	$\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_3$		$\text{Ph}_3\text{Ge-GePh}_3$ ^{a)}	$\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$		$\text{Ph}_3\text{Sn-SnPh}_3$ ^{a)}
	Pb-Ph	Ge-Ph		Pb-Ph	Sn-Ph	
C1	150.4	138.4	137.3	150.1	140.2	139.2
C2,6	137.9 (60.2)	135.3	135.5	138.0 (66.9)	137.4	137.5 (40.5)
C3,5	129.1	128.5	128.2	129.3	128.8	128.7 (47.6)
C4	127.7	128.4 ^{b)}	128.6	127.9	129.1	128.7

a) Literaturspektren⁷⁷⁾ zum Vergleich.

b) Schulter an C3,5-Signal.

Im folgenden werden die Merkmale der einzelnen Spektren diskutiert, Grundlage sind dabei die Verschiebungsdaten der Ausgangsverbindungen R_3M-MR_3 . Da die Kopplungskonstanten der Endprodukte nur zum Teil meßbar waren, wird auf ihre Diskussion verzichtet.

Pb_5Ph_{12} :

Wegen der Instabilität der Substanz erfolgte die Messung bei $-40^\circ C^a)$. Trotzdem nahm innerhalb von etwa 3 h die relative Intensität des überlagerten Pb_2Ph_6 -Spektrums (Zersetzungsprodukt) deutlich zu.

Für C1 ergibt sich gegenüber Pb_2Ph_6 eine Tieffeldverschiebung von ca. 2 ppm. Nicht ganz sicher ist die Lage des C3-Peaks, der bei 129.6 ppm wahrscheinlich mit dem herausragend hohen Pb_2Ph_6 -C3-Signal zusammenfällt. Eine Alternative wäre ein Signal bei 124.6 ppm^{b)}, was jedoch eine ungewöhnlich große Hochfeldverschiebung für ein meta-C-Atom bedeuten würde.

$Pb_3(o-Tol)_8$:

Erwartungsgemäß sind die Signale der Atome C1, C2 und C6 aufgespalten. Sie lassen sich anhand der Intensitätsunterschiede der zentralen $Pb(o-Tol)_2$ -Gruppe (zwei o-Tol-Gruppen, größere Tieffeldverschiebung) und den beiden äußeren $Pb(o-Tol)_3$ -Gruppen (sechs o-Tol-Gruppen) zuordnen. Die dreifache Aufspaltung der hochfeldverschobenen $Pb(o-Tol)_2$ -Methyl-Signale ist wohl auf eine behinderte Rotation der o-Tol-Gruppen zurückzuführen.

$Pb_2R_3R'_3$ ($R, R' = Ph, o-Tol, p-Tol$):

Bei den gemischt substituierten Diplumbanen sind die Lagen der Signale gegenüber den symmetrischen Produkten kaum verändert, lediglich bei o-Tol ergibt sich für C1 eine Hochfeldverschiebung von mehr als 1 ppm. Die Aufspaltung aller

a) Temperatureffekt gegenüber $30^\circ C$ -Messung bei Pb_2Ph_6 : maximal 0.7 ppm Hochfeldverschiebung für C1.

b) Möglicherweise Verunreinigung, jedoch scheiden Kristall- CS_2 mit 192.5 ppm⁸²⁾ und Benzol (Hydrolyse ?) mit 128.5 ppm⁸²⁾ aus.

C1- und o-Tol-Methyl-Peaks läßt vermuten, daß die Moleküle nicht den Aufbau $R_3Pb-PbR'_3$ haben (Äquivalenz aller Substituenten R bzw. R'), sondern daß PbR_2R' - und PbR'_2R -Gruppen vorliegen.

Trotz der relativen Stabilität der Lösungen können kaum Kopplungskonstanten angegeben werden, weil die Satelliten meist von den zahlreichen, eng benachbarten Hauptsignalen überdeckt werden.

$Ph_3Pb-MPh_3$:

Ein Vergleich der ^{13}C -Spektren in der Reihe Ge_2Ph_6 , Sn_2Ph_6 und Pb_2Ph_6 ⁷⁷⁾ zeigt folgendes:

Die Signale der Atome C4 (bei Ge und Sn auch C3,5) sind gegenüber dem Benzolwert von 128.5 ppm⁸²⁾ kaum verändert^{a)}, für C2,6 und C1 ergibt sich eine Verschiebung zu tieferem Feld, die sich mit der Ordnungszahl des Metallatoms vergrößert.

Bei den beiden gemischten Verbindungen (Pb-Ge und Pb-Sn) sind die Signale der Sn-C1- und Ge-C1-Atome jeweils etwa 1 ppm zu tieferem Feld verschoben, die der Pb-C1-Atome etwa 3 ppm nach höherem Feld.

Zusammenfassend läßt sich bei den untersuchten aromatischen Verbindungen über den Einfluß des Metallgerüsts auf die chemische Verschiebung aussagen, daß nennenswerte Effekte nur bei dem Atom C1 auftreten. Eine Vergrößerung des Schweratomgerüsts ($Pb_2(o-Tol)_6 \rightarrow Pb_3(o-Tol)_8$, $Pb_2Ph_6 \rightarrow Pb_5Ph_{12}$) verursacht eine Tieffeldverschiebung des Signals, ebenso der Ersatz eines Metallatoms in einer Ge_2 - oder Sn_2 -Gruppierung durch Pb.

a) Eine Unterscheidung von C4- und C3,5-Signal ist jedoch wegen des Intensitätsverhältnisses 1:2 leicht möglich.

4.2.2. Chemische Verschiebung und ^{207}Pb -Kopplung der c-Hex-substituierten Verbindungen

Von c-Hex-substituierten Diplumbanen und Distannanen gibt es bisher keine veröffentlichten ^{13}C -NMR-Spektren. Die Zuordnungen in diesem Kapitel basieren auf den Literaturdaten von $\text{Ph}_3\text{Pb}(\text{c-Hex})^{80)}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{c-Hex})^{81)}$. Zusätzlich wurden die Verschiebungsdaten und Kopplungskonstanten von $(\text{c-Hex})_3\text{PbCl}$ und $(\text{c-Hex})_3\text{SnCl}$ gemessen. Diese Verbindungen enthalten ebenso wie die Endprodukte $\text{M}(\text{c-Hex})_3$ -Gruppierungen, sind im Gegensatz dazu aber stabil und leicht löslich und ergeben unverrauschte Spektren.

Die Daten, auf denen die Zuordnung der Kettenmolekül-Spektren basiert, sind in Tabelle 12 zusammengefaßt.

Tabelle 12: ^{13}C -NMR-Daten von $\text{M}(\text{c-Hex})$ -Gruppierungen ($\text{M} = \text{Sn, Pb}$) in Literatur- und Ausgangsverbindungen, chemische Verschiebung gegen TMS in ppm ($J(^{13}\text{C}-^{207}\text{Pb})$ oder $J(^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn})$ in Hz)

	$\text{Ph}_3\text{Pb}(\text{c-Hex})^{80)}$	$\text{ClPb}(\text{c-Hex})_3$	$\text{ClSn}(\text{c-Hex})_3$	$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{c-Hex})^{81)}$
C1	46.0 (469)	61.2 (79.7)	33.9 (299.4)	25.9 (407.4)
C2,6	34.3 (29)	33.7 (11.4)	31.1 (15.2)	31.4 (14.4)
C3,5	29.6 (115)	30.2 (89.8)	28.8 (65.0)	29.0 (57.5)
C4	26.6 (-)	26.5 (12.8)	26.7 (7.6)	27.3 (-)

Ähnlich wie bei den Ph-Derivaten ist die chemische Verschiebung des Atoms C4 gegenüber dem unsubstituierten Cyclohexan (26.6 ppm)⁸²⁾ kaum verändert. Für C3,5 , C2,6 und C1 ergibt sich eine zunehmende Tieffeldverschiebung, bei Pb-Verbindungen stärker als bei Sn-Verbindungen. Die Reihenfolge $\text{C1} > \text{C2,6} > \text{C3,5} > \text{C4}$ ist nur bei $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{c-Hex})$ gestört, wo das C1-Signal innerhalb der c-Hex-Gruppe die geringste Verschiebung aufweist^{a)}.

a) Ein Druckfehler in der Literatur⁸¹⁾ ist unwahrscheinlich; die Verschiebungswerte mehrerer Stannanderivate mit Cycloalkylresten wachsender Ringgröße bilden dort eine konsistente Reihe.

Für die Kopplungskonstanten von ^{13}C mit ^{207}Pb und ^{119}Sn gilt offenbar, daß die Werte von C1 und C3,5 stets größer sind als die von C2,6 und C4. Für die Signalintensitäten ergibt sich wegen der Äquivalenz von C2 und C6 bzw. C3 und C5 das theoretische Verhältnis $\text{C1}:\text{C2,6}:\text{C3,5}:\text{C4} = 1:2:2:1$, das in der Praxis in besserer Näherung als bei den Ph- und p-Tol-Derivaten gefunden wird.

Tabelle 13 gibt die Zuordnung der ^{13}C -NMR-Daten der c-Hex-substituierten Kettenmoleküle wieder.

Tabelle 13: ^{13}C -NMR-Daten der c-Hex-substituierten Kettenmoleküle, chemische Verschiebung δ in ppm ($J(^{13}\text{C}-^{207}\text{Pb})$ in Hz)

		$\text{Pb}_2(\text{c-Hex})_6$	$\text{Pb}_3(\text{c-Hex})_8$ $-\text{Pb}(\text{c-Hex})_3$ $>\text{Pb}(\text{c-Hex})_2$	$(\text{c-Hex})_3\text{Pb-Sn}(\text{c-Hex})_3$ $-\text{Pb}(\text{c-Hex})_3$ $-\text{Sn}(\text{c-Hex})_3$	
C1	δ	43.8	46.5	55.9	46.5
	^1J	(30.2)	(16.5)		
	^2J	(9.1)			
	δ			43.2	
C2,6	δ	36.7	37.3	39.0	37.2
	^2J	(4.7)	(5.4)		
	δ	34.0 ^{a)}		34.1 ^{b)}	34.7
C3,5	δ	31.5	32.2	32.6 ^{b)}	31.8
	^3J	(71.9)			
	^4J	(6.5)			
	δ	30.3 ^{a)}		30.4 ^{b)}	30.8
C4	δ	27.5	27.9	27.6	28.0
	^4J	(10.8)			
	δ	26.8 ^{a)}		27.5	30.5

a) Seitensignal (etwa 1/5 der Intensität des Hauptsignals).

b) C2,6- oder C3,5-Signal, genaue Zuordnung unsicher.

Im folgenden werden die einzelnen Spektren diskutiert.

$\text{Pb}_2(\text{c-Hex})_6$:

Bei der zwar schwerlöslichen, aber thermisch sehr stabilen Substanz konnten für alle C-Atome die Kopplungskonstanten mit dem nächsten, teilweise auch mit dem übernächsten Blei-atom bestimmt werden. Der Vergleich mit Tabelle 12 zeigt,

daß zumindest für C1 die Werte sehr stark von den weiteren Substituenten des Metallatoms abhängen.

Zusätzlich zu den vier Hauptpeaks und ihren Satelliten tritt noch mit abnehmender Hochfeldverschiebung neben dem C2,6-, C3,5- und C4-Signal jeweils ein weiteres mit etwa 1/5 der Fläche auf. Da solche Zusatzpeaks im $(\text{c-Hex})_3\text{PbCl}$ -Spektrum nicht beobachtet werden, könnten sie von einer weniger bevorzugten Molekülkonformation herrühren, die beim Diplumban auftritt (siehe Röntgenstrukturanalyse, Kapitel 5.3.5.1). Daß sie von Verunreinigung stammen, ist wenig wahrscheinlich, die Spektren wurden mehrfach sowohl in Benzol-D₆ als auch in CDCl₃ aufgenommen. Die eingesetzte Substanz war zweifach umkristallisiert.

$\text{Pb}_3(\text{c-Hex})_8$:

Die vier Hauptsignale der insgesamt sechs c-Hex-Gruppen an den beiden $\text{Pb}(\text{c-Hex})_3$ -Endgliedern sind gegenüber $\text{Pb}_2(\text{c-Hex})_6$ leicht tieffeldverschoben. Von mehreren kleineren Peaks sind die acht größenmäßig herausragenden in Tabelle 13 den beiden c-Hex-Gruppen des mittleren Kettengliedes zugeordnet. Möglich ist aber auch, daß es sich dabei teilweise um Nebensignale der $\text{Pb}(\text{c-Hex})_3$ -Gruppen handelt, wie sie auch bei $\text{Pb}_2(\text{c-Hex})_6$ auftreten. Auf jeden Fall sind im Triplumban nicht mehr alle C2- und C6- bzw. C3- und C5-Atome der c-Hex-Gruppen am gleichen Pb-Atom äquivalent, denn dann dürften maximal acht unterscheidbare Peaks auftreten. Gefunden werden insgesamt zwölf eindeutig meßbare Signale. Einige kleinere Signale, die in Tabelle 13 nicht aufgeführt sind, müssen wohl den Zersetzungsprodukten zugeordnet werden, die sich in Triplumban-lösungen rasch bilden.

Die Spektren von $\text{Pb}_3(\text{c-Hex})_8$ und $\text{Pb}_2(\text{c-Hex})_6$ sind zusammen in Abbildung 4 wiedergegeben, das schlechte Signal-Rausch-Verhältnis beim Triplumban beruht auf der Instabilität der Lösung, die nur eine kurze Meßdauer (ca. 2 h) erlaubte.

$(\text{c-Hex})_3\text{Pb-Sn}(\text{c-Hex})_3$:

Die Substanz bildete eine instabile Lösung von sehr geringer Sättigungskonzentration, weshalb keine Kopplungskonstanten bestimmt werden konnten. Die Zuordnung wird zusätzlich dadurch erschwert, daß sich die $\text{Pb}(\text{c-Hex})$ - und $\text{Sn}(\text{c-Hex})$ -

Signalgruppen durchdringen, und daß zwar die beiden Peaks der C1-Atome, nicht aber die der C4-Atome in der Höhe deutlich von den übrigen abgesetzt sind. Die Zuordnung in Tabelle 13 stellt daher nur einen Vorschlag dar. Sie basiert auf der Annahme, daß das Pb-C1-Atom gegenüber dem Sn-C1-Atom die größere Tieffeldverschiebung aufweist (vgl. Tabelle 12) und die Signalabstände der $\text{Pb}(\text{c-Hex})_3$ -Gruppe ähnlich wie im $\text{Pb}_2(\text{c-Hex})_6$ -Spektrum sind.

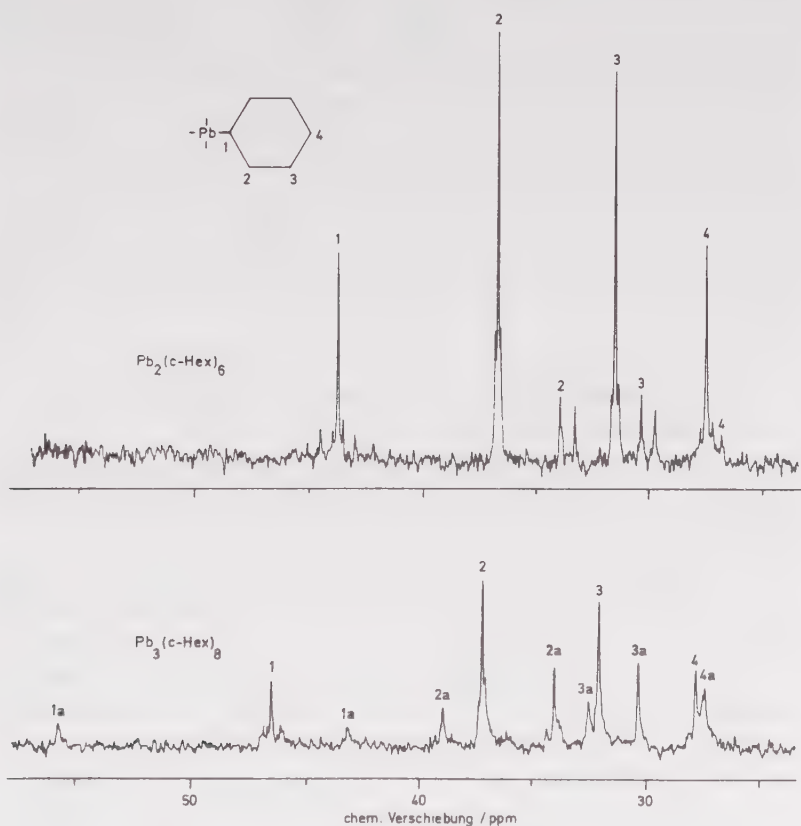


Abbildung 4: ^{13}C -NMR-Spektren von $\text{Pb}_2(\text{c-Hex})_6$ und $\text{Pb}_3(\text{c-Hex})_8$ (mit a gekennzeichnete Signale werden der zentralen $\text{Pb}(\text{c-Hex})_2$ -Gruppe zugeordnet)

4.3. ^{207}Pb -NMR-Spektren

Die Aufnahme der ^{207}Pb -NMR-Spektren^{a)} erfolgte unter ^1H -Entkopplung bei einer Frequenz von 16.77 MHz. Externer Standard war Tetramethylplumban (TML) in Form von 1 ml einer käuflichen Mischung^{b)} von 60 Volumen-% Toluol und 40 Volumen-% TML, verdünnt mit 2 ml CDCl_3 .

Während ab 1973 zahlreiche monomere Plumbanderivate untersucht wurden^{c)}, sind bei Pb-M-Kettenmolekülen ($\text{M} = \text{Pb}, \text{Sn}$ und Ge) nur von Pb_2Ph ⁷⁹⁾⁸³⁾, Pb_2Me_6 ⁸⁴⁾⁸⁵⁾⁸⁶⁾, $\text{Me}_3\text{Pb-SnMe}_3$ und $\text{Me}_3\text{Pb-SnPh}_3$ ⁴⁸⁾ ^{207}Pb -NMR-Daten verfügbar. Alle veröffentlichten Spektren stammen von Molekülen, die nur ein Pb-Atom oder zwei chemisch äquivalente enthalten, d.h. bei ^1H -Entkopplung tritt nur ein einziger Peak auf, ^{207}Pb - ^{207}Pb -Kopplungssatelliten werden nicht beobachtet. Die chemische Verschiebung wird durch geringe Veränderungen an den Substituenten stark beeinflusst, so daß sich die Signale der bisher untersuchten Bleiorganyle über einen Bereich von etwa 2500 ppm verteilen⁷⁹⁾.

4.3.1. ^{207}Pb -NMR-Spektren der symmetrischen Diplumbanmoleküle

In Tabelle 14 sind die ^{207}Pb -NMR-Daten der Verbindungen des Typs Pb_2R_6 unter Einschluß der Literaturdaten zusammengestellt.

Die vier verschiedenen δ -Werte von Pb_2Ph_6 zeigen, daß die Meßbedingungen (Temperatur, Lösungsmittel, externe Standardlösung) einen merklichen Einfluß haben können. Der geringe Lösungsmittelleffekt bei Pb_2Me_6 und $\text{Pb}_2(\text{c-Hex})_6$ ist wohl die Ausnahme; gezielte Untersuchungen ergaben, daß das Lösungsmittel bei anderen Bleiorganylen Änderungen von mehr als 100 ppm verursachen kann¹⁵⁾⁷⁹⁾. Vergleichbare ^{207}Pb -NMR-Daten sollten möglichst mit demselben Gerät und unter gleichen Bedingungen gemessen werden.

a) Meßgerät, Lösungen und Temperatur siehe Kapitel 4.2.

b) Firma AK Chemie, Biebesheim.

c) Eine Übersicht findet sich in Literaturstelle 15).

Tabelle 14: ^{207}Pb -NMR-Spektren von Verbindungen des Typs Pb_2R_6 , chemische Verschiebung gegen TML

Substanz	δ / ppm	Lösungsmittel
Pb_2Me_6 a) b)	-281,48)	Ether
	-281,84)	Benzol
$\text{Pb}_2(\text{c-Hex})_6$	+80.2	Benzol- D_6
	+80.8	THF / Benzol- D_6 (7/3)
	+81.2	CS_2 / Benzol- D_6 (7/3)
Pb_2Ph_6	-79.8	CDCl_3
	-86.1 c)	CDCl_3
Pb_2Ph_6 a)	-75,79) d)	CDCl_3
	-73,283) e)	CS_2 / Benzol (5/1)
$\text{Pb}_2(\text{o-Tol})_6$	-88.7	CDCl_3
$\text{Pb}_2(\text{p-Tol})_6$	-80.1	CDCl_3

a) Literaturangabe.

b) $^1\text{J}(^{207}\text{Pb}-^{207}\text{Pb}) = 290 \pm 10$ Hz, INDOR-Messung⁸⁵⁾.

c) Proben temperatur -43°C (230 K).

d) Externer Standard: 80 % TML + 20 % Toluol.

e) Externer Standard: TML, 3.7 molare Lösung in Toluol.

Tabelle 14 zeigt, daß die aromatisch substituierten Diplumbane Signale in einem engen Bereich von -79 bis -89 ppm ergeben. Die Werte der beiden aliphatischen Derivate liegen in großer Entfernung dazu, und zwar mit unterschiedlicher Verschiebungsrichtung. Eindeutige Gesetzmäßigkeiten lassen sich aus diesem begrenzten Datenmaterial nicht ableiten.

4.3.2. ^{207}Pb -NMR-Spektren der asymmetrischen Diplumbane

Die ^{207}Pb -NMR-Signale der symmetrischen Ausgangsverbindungen Pb_2R_6 , mit $\text{R} = \text{Ph}$, o-Tol und p-Tol, liegen maximal 9 ppm oder 150 Hz auseinander (vgl. Tabelle 14). Der Signalabstand bei einem Diplumban, das zwei verschiedene der oben genannten Substituenten und zwei unterscheidbare Pb-Atome enthält, sollte sich in der gleichen Größenordnung bewegen. Nimmt man an, daß die Kopplungskonstante $^1\text{J}(^{207}\text{Pb}-^{207}\text{Pb})$ ähnlich wie bei Pb_2Me_6 etwa 290 Hz⁸⁵⁾ beträgt, also größer als der Unterschied der chemischen Verschiebungen der beiden Pb-Kerne ist, kann man ein Spektrum vom AB-Typ erwarten⁸⁸⁾.

Es sollte zwei Hauptsignale enthalten, zwischen denen von beiden jeweils ein Satellit mit maximal 1/4 der Intensität liegt. Ein zweiter kleinerer Satellit zu jedem Hauptsignal müßte mehr als 9 ppm oder 150 Hz davon entfernt liegen. Bei sehr geringem Unterschied von δ könnte sich auch die gesamte Intensität auf einen einzelnen, nicht aufgelösten Peak pro Molekül konzentrieren.

Die tatsächlich gemessenen Spektren lassen sich mit einem Molekülbau der Form $R_3Pb-PbR'_3$ nicht erklären. Sie sind mit übereinstimmenden Signalnummern in Tabelle 15 und den Abbildungen 5 bis 7 wiedergegeben.

Tabelle 15: ^{207}Pb -NMR-Spektren von Verbindungen des Typs $Pb_2R_3R'_3$, chemische Verschiebung in ppm gegen TML (Relative Signalthöhe in % des höchsten Peaks)

Signal Nr.	$Pb_2Ph_3(o-Tol)_3$	$Pb_2Ph_3(p-Tol)_3$	$Pb_2(o-Tol)_3(p-Tol)_3$
1	-76.5 (44)	-72.1 (4)	-76.1 (-, 27) ^{d)}
2	-77.8 (100)	-72.6 (2)	-79.2 (-, 79)
3	-79.7 ^{a)} (84)	-74.7 (26)	-79.6 (56, 100)
4	-79.9 (39)	-77.4 (63)	-80.1 ^{c)} (100, 11)
5	-80.1 (38)	-79.6 (14)	-80.3 (71, 25)
6	-80.6 (91)	-80.0 ^{c)} (100)	-80.7 (13, 29)
7	-80.8 (46)	-80.5 (13)	-81.2 (-, 17)
8	-81.8 (37)	-82.7 (61)	-81.5 (72, 24)
9	-82.0 (83)	-85.5 (21)	-81.9 (-, 11)
10	-83.1 (45)	-87.7 (2)	-82.4 (-, 12)
11	-83.9 (17)	-88.2 (4)	-82.8 (9, 98)
12	-85.5 (9)		-84.0 (-, 77)
13	-86.8 (33)		-84.3 (-, 13)
14	-87.4 (17)		-87.9 (12, 18)
15	-88.9 ^{b)} (7)		-88.1 (-, 12)
16	-90.3 (18)		-88.2 (-, 12)
17	-91.4 (10)		-90.5 (-, 22)
18			-94.8 (-, 15)
19			-94.9 (-, 15)

a) Könnte Pb_2Ph_6 (-79.8 ppm) sein.

b) Könnte $Pb_2(o-Tol)_6$ (-88.7 ppm) sein, sehr geringe Intensität, daher Lagebestimmung ungenau.

c) Könnte $Pb_2(p-Tol)_6$ (-80.1 ppm) sein.

d) Erster Wert für Spektrum von Reaktionsprodukt A, zweiter für Produkt B.

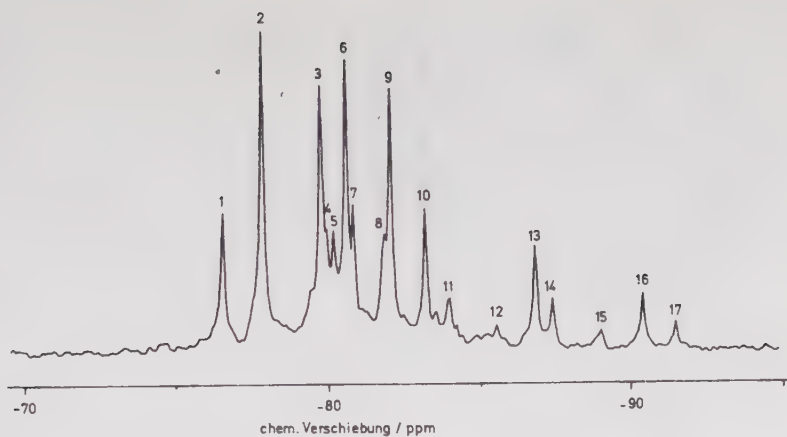


Abbildung 5: ^{207}Pb -NMR-Spektrum von $\text{Pb}_2\text{Ph}_3(\text{o-Tol})_3$

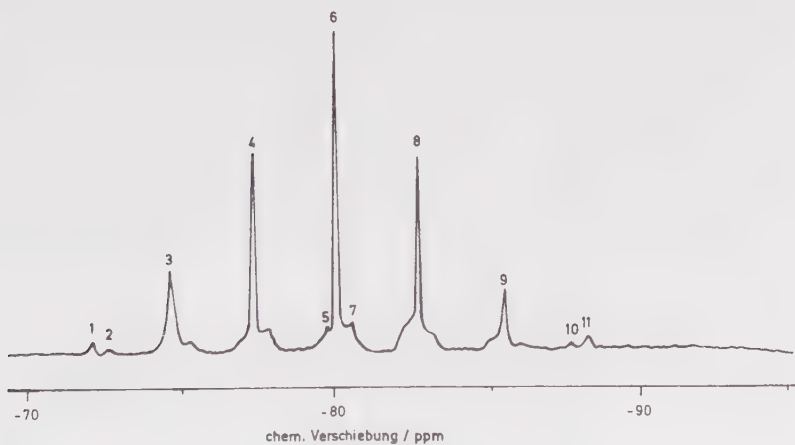


Abbildung 6: ^{207}Pb -NMR-Spektrum von $\text{Pb}_2\text{Ph}_3(\text{p-Tol})_3$

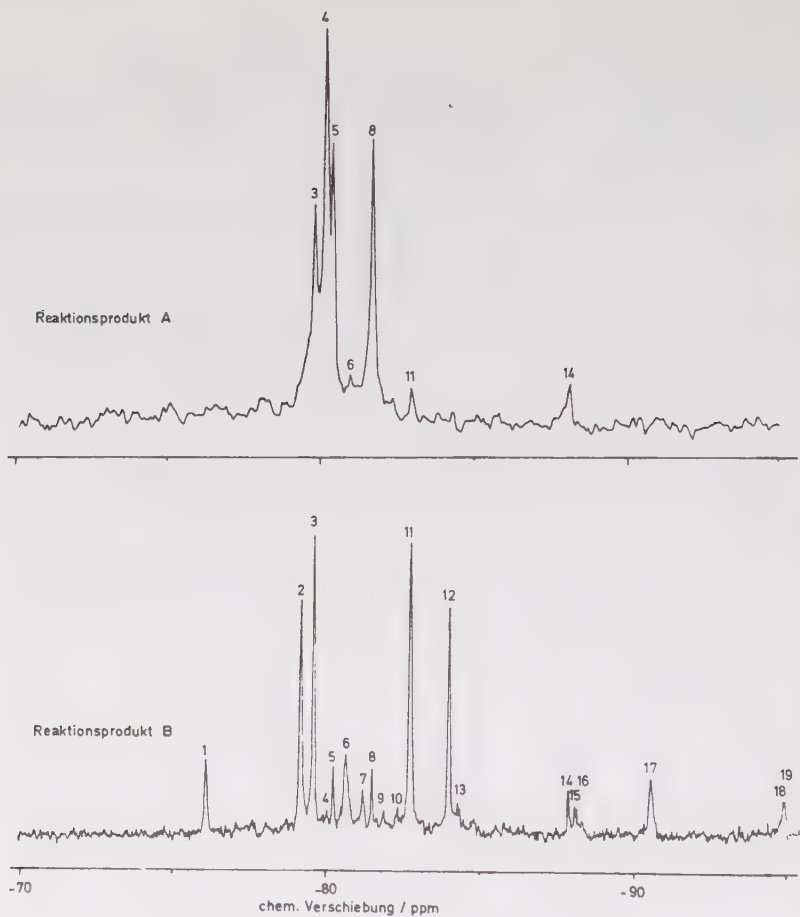


Abbildung 7: ^{207}Pb -NMR-Spektren von $\text{Pb}_2(\text{o-Tol})_3(\text{p-Tol})_3$
 oberes Spektrum: Substanz aus Reaktion A
 unteres Spektrum: Substanz aus Reaktion B
 (Kapitel 3.4.4.3)

Wie bereits aus den Massen- und ^{13}C -NMR-Spektren hervorgeht, enthalten die Produkte Pb-Atome, die jeweils zwei verschiedene Substituenten tragen. Nimmt man lediglich die Möglichkeit eines intramolekularen Austausches an, dann liegt eine Mischung aus $\text{R}_3\text{Pb-PbR}'_3$ und $\text{R}_2\text{R}'\text{Pb-PbRR}'_2$ vor, die maximal vier unterscheidbare Hauptsignale ergibt. Gefunden wurden aber z.B. bei $\text{Pb}_2\text{Ph}_3(\text{o-Tol})_3$ mindestens sieben intensive Peaks, die mit Sicherheit keine Kopplungssatelliten darstellen. Sie können auch nicht von Zersetzungsprodukten wie PbR_4 oder überschüssigen Ausgangsverbindungen wie R_3PbCl (R_3PbLi hydrolysiert beim Aufarbeiten) herrühren, die völlig andere chemische Verschiebungen aufweisen^{a)}.

Eine Erklärung für die große Zahl der Signale liefert die Annahme, daß bei der Reaktion Diplumban-Moleküle entstehen, an denen die eingesetzten Substituenten in allen denkbaren Kombinationen auftreten. Diese sind in Tabelle 16 zusammengestellt. Man erhält nach diesem Modell 10 verschiedene Molekülsorten mit 16 durch ihre Substituenten unterscheidbaren Pb-Atomarten, die im Extremfall ebensoviele aufgelöste Hauptsignale liefern können. In Tabelle 15 sind Peaks mit der gleichen chemischen Verschiebung wie ein Pb_2R_6 -Molekül (einheitliches R) durch Fußnoten gekennzeichnet. Eine Zuordnung von Kopplungssatelliten wird erschwert durch die fehlende Symmetrie bei Lage und Intensität und die Überlagerung durch Hauptsignale. Bei $\text{Pb}_2\text{Ph}_3(\text{o-Tol})_3$, der Substanz mit dem kompliziertesten Spektrum, könnten beispielsweise die gerade noch aufgelösten Signale 4 und 8 die höheren Satelliten von 3 und 9 sein, die niedrigeren im Abstand von ± 290 Hz (geschätzt) sind ihrem geringen Intensitätsanteil entsprechend nicht zu finden.

$\text{Pb}_2\text{Ph}_3(\text{p-Tol})_3$ ergibt ein fast symmetrisches Spektrum, bei dem viele Signale zusammenfallen, was wegen der geringen Verschiebungsdifferenz (0.3 ppm) der Ausgangsprodukte Pb_2Ph_6 und $\text{Pb}_2(\text{p-Tol})_6$ zu erwarten ist. Daß sich die Peaks dennoch

a) Für $\delta(^{207}\text{Pb})$ gegen TML wurden in CDCl_3 folgende Werte gemessen: PbPh_4 : -182.7 ppm, $\text{Pb}(\text{o-Tol})_4$: -166.3 ppm, $\text{Pb}(\text{p-Tol})_4$: -171.3 ppm, Ph_3PbCl : +33.0 ppm, $(\text{o-Tol})_3\text{PbCl}$: +72.3 ppm, $(\text{p-Tol})_3\text{PbCl}$: +53.9 ppm.

Tabelle 16: Verteilungsmöglichkeiten von zwei unterscheidbaren Substituenten in Diplumbanderivaten

Summen- formel	Strukturformel	Molekül- Nr. ^{a)}	Anzahl der unterscheid- baren Pb-Atome pro Molekül ^{b)}
Pb ₂ R ₆	R ₃ Pb-PbR ₃	1	1
Pb ₂ R ₅ R' ₁	R ₃ Pb-PbR ₂ R' ₁	2	2
	R ₂ R' ₁ Pb-PbR ₃	2	-
Pb ₂ R ₄ R' ₂	R ₃ Pb-PbR ₁ R' ₂	3	2
	R ₂ R' ₁ Pb-PbR ₂ R' ₁	4	1
	R ₁ R' ₂ Pb-PbR ₃	3	-
Pb ₂ R ₃ R' ₃	R ₃ Pb-Pb R' ₃	5	2
	R ₂ R' ₁ Pb-PbR ₁ R' ₂	6	2
	R ₁ R' ₂ Pb-PbR ₂ R' ₁	6	-
	R' ₃ Pb-PbR ₃	5	-
Pb ₂ R ₂ R' ₄	R ₂ R' ₁ Pb-Pb R' ₃	7	2
	R ₁ R' ₂ Pb-PbR ₁ R' ₂	8	1
	R' ₃ Pb-PbR ₂ R' ₁	7	-
Pb ₂ R ₁ R' ₅	R ₁ R' ₂ Pb-Pb R' ₃	9	2
	R' ₃ Pb-PbR ₁ R' ₂	9	-
Pb ₂ R' ₆	R' ₃ Pb-Pb R' ₃	10	1
			Summe = 16

a) Chemisch ununterscheidbare Moleküle haben die gleiche Nr.

b) Identische Molekülstrukturen nur einmal berücksichtigt.

auf einen relativ großen Bereich von 16 ppm verteilen, könnte an der niedrigeren Symmetrie der gemischt substituierten Moleküle liegen.

Um festzustellen, ob die unterschiedliche Verteilung der Substituenten auf einem dynamischen Gleichgewicht beruht, dessen Lage temperaturabhängig sein sollte, wurde von Pb₂Ph₃(p-Tol)₃ ein zweites Spektrum bei -23°C (250 K) aufgenommen. Dabei blieben im Vergleich zur Messung bei +30°C die Signale in ihren Intensitätsverhältnissen unverändert, sie waren lediglich etwas verbreitert und wiesen eine von Nr. 1 (-4.2 ppm) zu Nr. 8 (-4.5 ppm) leicht zunehmende Hochfeldverschiebung auf, was sich mit der höheren Dichte und Viskosität der kalten Lösung leicht erklären läßt. Eine Lösung, die Pb₂Ph₆ und Pb₂(p-Tol)₆ im Molverhältnis 1:1 enthielt, ergab auch

nach mehrstündigem Stehen lediglich die beiden Signale der Ausgangsverbindungen. Ein dynamisches Gleichgewicht zwischen den Molekülen in Tabelle 16 liegt also nicht vor. Das obere Spektrum von $\text{Pb}_2(\text{o-Tol})_3(\text{p-Tol})_3$ (Ansatz A in Kapitel 3.4.4.3) enthält nur vier hohe Signale. Da die δ -Werte der Ausgangsverbindungen etwa 9 ppm auseinanderliegen, ist hier im Gegensatz zu $\text{Pb}_2\text{Ph}_3(\text{p-Tol})_3$ ein häufiges Zusammenfallen von Peaks unwahrscheinlich. Vermutlich waren einige Komponenten der Mischung überwiegend im verworfenen, nicht kristallisierbaren Anteil des Rohproduktes enthalten. Da hier alle Moleküle und Substituenten jeweils die gleiche Summenformel besitzen, macht sich eine solche Abreicherung bei den Elementaranalysenwerten und den Massenspektren nicht bemerkbar.

Die vier hohen Signale des Spektrums von Ansatz A (Nr. 3, 4, 5 und 8 in Tabelle 15) unterscheiden sich in der chemischen Verschiebung kaum von $\text{Pb}_2(\text{p-Tol})_6$, während im Gebiet um 88.7 ppm (δ von $\text{Pb}_2(\text{o-Tol})_6$) nur ein einzelner niedriger Peak (Nr. 14) liegt. Ein Vergleich innerhalb der beiden gut aufgelösten Signalgruppen im ^{13}C -NMR-Spektrum ergibt folgende Höhenverhältnisse:

$$\begin{array}{lcl} \text{C1:} & \text{o-Tol/p-Tol} = (0.6 + 0.4)^a) / 5 \\ \text{C}(\text{CH}_3): & \text{o-Tol/p-Tol} = 1 & / (3.0 + 3.0)^a) \end{array}$$

Zumindest aus den $\text{C}(\text{CH}_3)$ -Peaks, deren Intensitätsverhältnis von einer Relaxationsbehinderung durch das Pb-Atom kaum beeinflusst wird^{b)}, läßt sich ableiten, daß die Probe sehr viel weniger o-Tol als p-Tol enthielt. Beide NMR-Spektren (^{207}Pb und ^{13}C) sprechen also dafür, daß die isolierte kristalline Phase mit überwiegend p-Tol-substituierten Molekülen, die verworfene zähflüssige Phase mit überwiegend o-Tol-substituierten Molekülen angereichert war. Das deckt sich mit dem experimentellen Befund, daß $\text{Pb}_2(\text{p-Tol})_6$ gut, $\text{Pb}_2(\text{o-Tol})_6$ aber sehr schlecht kristallisiert.

a) Zwei Signale.

b) Bei den ^{13}C -Spektren von $\text{Pb}_2(\text{o-Tol})_6$ und $\text{Pb}_2(\text{p-Tol})_6$ hat das $\text{C}(\text{CH}_3)$ -Signal jeweils die gleiche Intensität wie das C4 -Signal.

Den Beweis für diese Annahme lieferten die ^{207}Pb - und ^{13}C -NMR-Spektren von Ansatz B. Hier wurde mit "umgepolten" Reaktanten gearbeitet und zur Vermeidung von An- und Abreicherungen einzelner Komponenten das Rohprodukt direkt eingesetzt. Abbildung 7 zeigt für den zweiten Ansatz tatsächlich mehrere zusätzliche ^{207}Pb -NMR-Signale und völlig veränderte Intensitätsverhältnisse gegenüber dem ersten. Da mehr als 16 aufgelöste Peaks auftreten, muß es sich bei einigen schwächeren um Kopplungssatelliten handeln; jedoch ist eine eindeutige Zuordnung nicht möglich. Das ^{13}C -Spektrum von Ansatz B ergab praktisch gleiche Intensitäten für die C1- und C(CH₃)-Signale von o-Tol und p-Tol, d.h. diesmal war keiner der Substituenten stärker angereichert. Eine dünnschicht-chromatographische Trennung der Komponenten gelang bei keinem der drei Produkte. Mit silicagelbeschichteten Platten und verschiedenen Lösungsmitteln (CHCl₃, CCl₄, Benzol, Cyclohexan und CHCl₃-MeOH-Mischungen) zeigten auch die einheitlich substituierten Diplumbane kaum unterschiedliche Wanderungsgeschwindigkeiten. Da stationäre Phasen auf Silicatbasis die Zersetzung von Diplumbanen katalysieren können⁸⁷⁾, sind chromatographische Trennverfahren hier ohnehin nur begrenzt anwendbar. Bei Pb₂Ph₃(p-Tol)₃, dem am besten kristallisierbaren Produkt, wurde eine röntgenographische Strukturaufklärung versucht (Kapitel 5.3.4), jedoch konnte damit eindeutig nur das Pb₂-Gerüst bestimmt werden, nicht aber die Verteilung von Ph und p-Tol-Gruppen an den beiden unabhängigen Molekülen der Elementarzelle. Die Massen-, ^{13}C -NMR- und ^{207}Pb -NMR-Spektren zusammen ergeben mit ziemlicher Sicherheit, daß in den Verbindungen des Typs Pb₂R₃R'₃ nicht nur einheitlich substituierte Plumbylgruppen (PbR₃ und PbR'₃) auftreten, sondern daß es darin Pb-Atome mit zwei unterschiedlichen Substituenten, also PbR₂R' und PbRR'₂, gibt. Das bedeutet, daß die nukleophile Substitution eines Halogenatoms durch einen Plumbylrest unter Austausch der organischen Reste R und R' an den beteiligten Pb-Atomen verläuft. Bei den bisher bevorzugten Reaktionen mit R = R' machte sich dieses Phänomen nicht bemerkbar.

Eine Erklärung für die Austauschreaktion könnte in der noch nicht näher untersuchten Struktur von R_3PbLi liegen. Kleinwinkel-Röntgenstreuung an Lösungen des verwandten Et_3GeLi in THF ergaben konkrete Hinweise auf Assoziatbildung mit Ge-Ge-Abständen von 400 pm¹²⁰⁾. Sollten auch bei R_3PbLi solche höhermolekularen Gebilde vorliegen, kann man davon ausgehen, daß der Substituentenaustausch während eines Zwischenschrittes erfolgt, bei dem der R_3Pb -Rest in das Assoziat eingebaut wird.

4.3.3. ^{207}Pb -NMR-Spektren der Moleküle vom Typ R_3Pb-MR_3

Tabelle 17 enthält die ^{207}Pb -NMR-Daten der Pb-Sn- und Pb-Ge-Verbindungen unter Einschluß der Literaturwerte⁴⁸⁾. Zu Vergleichszwecken ist jeweils die chemische Verschiebung des entsprechend substituierten Diplumbanderivates noch einmal angegeben.

Tabelle 17: ^{207}Pb -NMR-Daten von Verbindungen des Typs R_3Pb-MR_3
(M = Pb, Sn, Ge), chemische Verschiebung gegen TML

Verbindung	δ / ppm	Lösungsmittel
$(c-Hex)_3Pb-Pb(c-Hex)_3$	+81.2	CS_2 / Benzol- D_6 (7/3)
$(c-Hex)_3Pb-Sn(c-Hex)_3$	-92.3 ^{b)}	CS_2 / Benzol- D_6 (7/3)
	-92.4	$CDCl_3$
$Ph_3Pb-PbPh_3$	-79.8	$CDCl_3$
$Ph_3Pb-SnPh_3$	-256.5 ^{c)}	$CDCl_3$
$Ph_3Pb-GePh_3$	-271.5	$CDCl_3$
$Me_3Pb-PbMe_3$ ^{a)}	-281 ⁴⁸⁾	Ether
$Me_3Pb-SnMe_3$ ^{a)}	-324 ⁴⁸⁾	Benzol
$Me_3Pb-SnPh_3$ ^{a)}	-263 ⁴⁸⁾	Benzol

a) Literaturspektren⁴⁸⁾.

b) $^1J(^{207}Pb-^{119}Sn) = 2217$ Hz.

c) $^1J(^{207}Pb-^{119}Sn) = 3469$ Hz, $\delta(^{119}Sn) = -62.1$ ppm gegen $SnMe_4$.

Aus den Daten geht hervor, daß in einem Molekül des Typs $R_3Pb-PbR_3$ der Ersatz eines Pb-Atoms durch ein Sn-Atom zu einer Hochfeldverschiebung des Pb-Signals führt. Bei $R = Ph$ und c-Hex fällt sie mit ca. 175 ppm wesentlich größer aus als bei $R = Me$ mit ca. 40 ppm. Der Effekt der verschiedenen Lösungsmittel dürfte bei dieser Betrachtung vernachlässigbar sein.

Bei den c-Hex- und Ph-Derivaten wurden auch die Beträge der $^{207}Pb - ^{119}Sn$ -Kopplungskonstanten gemessen. Sie sind stark substituentenabhängig und um ein Vielfaches größer als $^1J(^{207}Pb - ^{207}Pb)$ von Pb_2Me_6 (290 Hz)⁸⁵⁾.

Der Ersatz des Sn-Atoms in $Ph_3Pb-SnPh_3$ durch ein Ge-Atom führt zu einer verstärkten Hochfeldverschiebung gegenüber $Ph_3Pb-PbPh_3$.

4.3.4. ^{207}Pb -NMR-Spektren der Moleküle mit Pb_3 -Gerüst

Bei den drei höheren Plumbanhomologen $Pb_3(c-Hex)_8$, $Pb_3(o-Tol)_8$ und $Pb(PbPh_3)_4$ sollten die zentralen und die peripheren Pb-Atome der Moleküle jeweils zwei verschiedene ^{207}Pb -NMR-Signale liefern.

$Pb_3(c-Hex)_8$ gelöst in THF mit wenig Benzol- D_6 zur Lock-Stabilisierung wurde bei $-35^\circ C$ a) (Sättigungskonzentration ca. 15 mg/ml) in mehreren Teilmessungen von mindestens 20 000 Scans untersucht. Obwohl dabei ein Meßbereich von -800 bis $+1070$ ppm lückenlos abgedeckt wurde, fand sich kein einziger Peak. Ein solches Verhalten wäre durch eine Dissoziation der gelösten Substanz in Radikale erklärbar, wobei sich das Signal so weit verbreitern kann⁸⁹⁾, daß es im Untergrund verschwindet. Zwar würde dadurch auch die rasche Reaktion mit $CHCl_3$ erklärt, jedoch sprechen die nachfolgend beschriebenen physikalischen Befunde gegen das Vorliegen ungepaarter Elektronen.

Nach EVANS⁹⁰⁾ läßt sich die magnetische Suszeptibilität einer gelösten Substanz aus der Aufspaltung eines 1H -NMR-Signals des Lösungsmittels berechnen, wenn diese Flüssigkeit bei der Messung gleichzeitig in zwei konzentrischen

a) Bei dieser Temperatur ist die Lösung mehrere Tage stabil.

Röhrchen vorliegt, innen als Reinsubstanz, außen gesättigt mit dem Probenmaterial⁹⁰⁻⁹²). Weil dazu ein möglichst intensives, isoliertes Signal erforderlich ist, wurde Benzol als Lösungsmittel gewählt. Die gemessene Aufspaltung von lediglich 3 Hz (Senderfrequenz 80 MHz, Hochfeldverschiebung des Lösungssignals) läßt jedoch wegen der Fehlerbreite der übrigen Parameter der EVANS-Gleichung keine Aussage über eine signifikant von Null verschiedene paramagnetische Suszeptibilität zu.

Mit einem ESR-Gerät vom Typ Varian E9 konnten in einer gesättigten Lösung in THF (ca. $5 \cdot 10^{-5}$ mol/ml) ebenfalls keine freien Radikale bestimmt werden, die Nachweisgrenze lag bei 10^{11} Spins/ml^{a)}.

Pb₃(o-Tol)₈ gelöst in CDCl₃ ergab nur ein einziges starkes Signal bei -88.7 ppm, das von dem nicht völlig abtrennbaren Pb₂(o-Tol)₆ stammt. Die weiteren Peaks des Spektrums sind sehr viel niedriger, daher liegt der Verdacht nahe, daß sie ebenfalls zu Verunreinigungen oder Zersetzungsprodukten gehören, nicht aber zum Triplumban^{b)}. Aus diesem Grund sollen sie hier nicht weiter diskutiert werden. In der Reihenfolge abnehmender Intensität weisen die kleinen Signale nachstehende chemischen Verschiebungen in ppm auf: -137.4, -86.4, -124.5, -85.4, -78.5 und -46.5.

Pb(PbPh₃)₄ in CDCl₃ ergab neben den Peaks der Zersetzungsprodukte Pb₂Ph₆ (-79.8 ppm) und PbPh₄ (-182.7 ppm) ein drittes intensives Signal mit folgender Verschiebung:

-379.8 ppm bei +30°C (303 K)

-391.7 ppm bei -43°C (230 K)

Vermutlich stammt es von den äußeren PbPh₃-Gruppen. Das einzelne zentrale Atom des Pb₅-Tetraeders liefert wohl auch wegen einer behinderten Relaxation (vergleiche Pb-Cl bei ¹³C-NMR) durch die Umgebung mit vier Schweratomen nur

a) Ich danke Herrn Dr. W. Kaim von der Universität Frankfurt für seine Bemühungen.

b) Im überlagerten ¹³C-NMR-Spektrum der Pb₂(o-Tol)₆-Pb₃(o-Tol)₈-Mischung haben die Teilspektren beider Komponenten etwa gleiche Intensität.

ein schwaches Signal. Aufgrund der begrenzten Meßdauer bei dieser instabilen Verbindung ist es ebenso wie die Kopplungssatelliten nicht auffindbar.

Der Peak des zentralen Pb-Atoms bei den Triplumbanen könnte ebenfalls wegen behinderter Relaxation unmeßbar sein, was aber für die äußeren PbR_3 -Gruppen sicher nicht zutrifft. Eine völlig befriedigende Erklärung läßt sich daher für das Fehlen von ^{207}Pb -NMR-Signalen bei Pb_3R_8 -Molekülen nicht geben, zumal die entsprechenden ^{13}C -Spektren ähnliche Signalintensitäten aufweisen wie bei den Diplumbanen mit gleichem R.

4.4. Schwingungsspektren

Für die Aufzeichnung der Schwingungsspektren standen folgende Geräte zur Verfügung:

MIR-Spektren ($4000-700\text{ cm}^{-1}$): Leitz III/G
FIR-Spektren ($700-100\text{ cm}^{-1}$): Bruker IFS-113
Raman-Spektren ($1600-50\text{ cm}^{-1}$): Coderg T800, Anregungs-
frequenz 488 nm (Ar-LASER).

Die geschätzte Meßgenauigkeit betrug beim MIR-Gerät $\pm 20\text{ cm}^{-1}$ (Bereich um 4000 cm^{-1}) bis $\pm 3\text{ cm}^{-1}$ (Bereich um 700 cm^{-1}), beim FIR-Gerät $\pm 2\text{ cm}^{-1}$ und beim Raman-Gerät $\pm 3\text{ cm}^{-1}$. Als Proben wurden KBr-Presslinge (MIR), Polyethylen-Preßlinge (FIR) bzw. die gemörserte Reinsubstanz (Raman) verwendet.

Für die Strukturaufklärung der untersuchten Substanzen haben die Schwingungsspektren nur begrenzte Bedeutung. Die Banden des MIR-Bereichs stammen ausschließlich von den Substituenten R, ihre Lagen und Intensitäten sind weitgehend unabhängig von den Metallgerüsten der Moleküle. Vorwiegend unterhalb von 700 cm^{-1} (FIR) treten gekoppelte R-M-Schwingungen auf, deren Absorptionsbanden mit zunehmender Masse von M zu niedrigeren Wellenzahlen wandern. Bei Anregung der Valenzschwingungen des Metallgerüsts treten keine oder nur geringe Dipolmomentänderungen auf, daher sind die zugehörigen Banden kaum IR- aber stark Raman-aktiv. Allerdings konnte nicht bei allen Verbindungen das Raman-Spektrum aufgezeichnet werden, weil sich ein Teil der Proben trotz Verwendung rasch rotierender Drehküvetten im LASER-Strahl sofort zersetzte. In den Kapiteln 4.5.1 bis 4.5.3 sind die Schwingungsbanden der hergestellten Kettenmoleküle tabelliert und versuchsweise zugeordnet^{a)}. Dabei werden Abkürzungen verwendet, die folgende Bedeutungen haben:

Schwingungsformen:

ν_s, ν_{as} = symmetrische, asymmetrische Valenzschwingung
 β = in-plane-Deformationsschwingung
 γ = out-of-plane-Deformationsschwingung
 α = in-plane-Ringdeformation

a) Eine Zusammenstellung der Literatur über Schwingungsspektren der Bleiorganyle findet sich in den Review-Bänden 15) und 93).

ϕ = out-of-plane-Ringdeformation
 ω = wagging
 r = rocking
 t = twisting

Intensitäten, Bandenformen:

s	= stark	v	= sehr
m	= mittel	sh	= Schulter
w	= schwach	b	= breit

4.4.1. Schwingungsspektren der phenylsubstituierten Verbindungen

Bei den Phenylderivaten kann der größte Teil der Schwingungsbanden sicher zugeordnet werden, da für Pb-Ph-⁹⁴⁾, Sn-Ph-⁹⁵⁾ und Ge-Ph-Verbindungen⁵⁰⁾⁷¹⁾ ausführliche Untersuchungen veröffentlicht wurden. Sie basieren alle auf der Arbeit von WHIFFEN über monosubstituierte Halogenbenzole⁹⁶⁾. Danach sind für eine Ph-Gruppe 30 Grundschrwingungen ("modes") möglich, 24 nur unter Beteiligung von C- und H-Atomen (substituentenunabhängig), 6 unter Einbeziehung des Substituenten. Tabelle 18 enthält die substituentenunabhängigen Schwingungen, ihre Zuordnung basiert auf den Angaben von CLARK et al.⁹⁴⁾ über Pb₂Ph₆. Bei den Verbindungen vom Typ Ph₃Pb-MPh₃ (M = Ge und Sn) zeigt sich, daß die theoretische Unabhängigkeit der Wellenzahl einer Bande von der Masse des Metallatoms in guter Näherung, aber nicht exakt erfüllt ist. Gelegentlich ist eine Bande aufgespalten, wobei das Absorptionsmaximum mit tieferer Wellenzahl die gleiche Lage wie bei Pb₂Ph₆, das andere die Lage wie bei M₂Ph₆ besitzt, es ist dann in Tabelle 18 in der Spalte "Bemerkungen" aufgeführt.

Erwartungsgemäß nimmt diese Aufspaltung bei den substituentenabhängigen Schwingungen deutlich zu. Sie sind in Tabelle 19 wiedergegeben, in der zusätzlich die Banden von Sn₂Ph₆ und Ge₂Ph₆ aufgenommen sind. Dadurch läßt sich zeigen, daß bei den Pb-M-Verbindungen Pb-Ph- und M-Ph-Schwingungen unterschieden werden können. Als Beispiel soll der y-mode

Tabelle 18: Mittlere Bandenlagen^{a)} und relative Intensitäten der substituenteunabhängigen Phenylgruppenschwingungen von Pb_2Ph_6 , $\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$, $\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_3$ und $\text{Pb}(\text{PbPh}_3)_4$, Wellenzahl in cm^{-1}

Zuordnung	IR	Raman ^{b)}	Bemerkungen
$\nu(\text{C-H})$	3030 -3020 m		Mehrere Banden, nicht aufgelöst
$\gamma(\text{C-H})$	1938 w 1859 w 1801 w		Kombinationsschwingungen
$\nu(\text{C-C})$	1556 m 1549 sh, m 1464 m 1420 s 1368 vw 1319 w	1572 vv-w 1475 vv-w (1428 vw) 1329 vw	Raman: zusätzlich bei PbSnPh_6 : 1580w, bei PbGePh_6 : 1583w Bei PbGePh_6 nicht aufgelöst IR: zusätzlich bei PbGePh_6 : 1471 m Raman: nur bei PbGePh_6 Vermutlich Kombinations- oder Oberschwingung (z.B. zu 695) ^{d)} Raman: nur bei PbSnPh_6 und PbGePh_6 Vermutlich Kombinationschwingung ^{d)}
$\beta(\text{C-H})$	1289 w 1249 w 1179 w (1166 vw) 1152 w 1011 s	1190 vv-w 1015 vv-w	Raman: nur bei PbSnPh_6 und PbGePh_6 Nur bei Pb_2Ph_6 Nicht bei $\text{Pb}(\text{PbPh}_3)_4$ IR: zusätzlich bei PbSnPh_6 : 1017w, bei PbGePh_6 : 1020w Raman: zusätzlich bei PbSnPh_6 : 1023vw, bei PbGePh_6 : 1027w
p-mode ^{c)}	993 s	999 vs	
$\gamma(\text{C-H})$	980 w 905 vw 851 vw 737 sh, m-s 724 s-vs	(984 sh, w) (908 vw) (731 vw)	Raman: nur bei PbGePh_6 Raman: nur bei PbGePh_6 Bei PbGePh_6 aufgespalten: 853vw und 847vw Raman: nur bei Pb_2Ph_6
$\phi(\text{C-C})$	695 vs	698 vw v-mode ^{c)}	
$\alpha(\text{C-C-C})$	616 vw	617 vw-w s-mode ^{c)} , Raman: nicht bei Pb_2Ph_6	

a) Maximale Abweichung beim Einzelspektrum: 3 cm^{-1} .

b) Raman-Spektren nur unterhalb von 1600 cm^{-1} aufgenommen.

c) Bezeichnungen nach WHIFFEN⁹⁶⁾.

d) Nach WHIFFENs Modell überzählige Bande.

Tabelle 19: Bandenlagen von Schwingungen unter Beteiligung des Metallgerüsts, Wellenzahl in cm^{-1}

Zuordnung ^{a)}	Pb(PbPh ₃) ₄		Pb ₂ Ph ₆		Sn ₂ Ph ₆		PbSnPh ₆		Ge ₂ Ph ₆		PbGePh ₆	
	IR		IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
q-mode												
	1054 m		1054 m	1061 w	1068 m		1066 m		1087 s	1087 s	1081 m	1082 w
					1060 sh, w		1054 m	1060 w			1056 w	1063 w
r-mode												
	645 vw			642 s	658 w	653 s	659 w	652 w	676 w	676 vw	673 w	666 w
							636 w, b	643 vs	663 m	669 w		646 s
y-mode												
					457 m		454 m			464 vw	462 s	
		449 m	449 w		447 vs	451 w	449 s		460 vs		457 s	
	442 vs	442 vs	443 vs		444 vs		444 vs	444 w			445 s	
	437 vs	434 m			439 vs		435 s				439 vs	
t-mode ^{b)}												
										344: 341		
					263 vs	263 w	262 s		322 s ²	330 vw ²	324 s ³	324 w ²
							245 w					
	220 vs		224 sh, m	224 w							302 m	304 s
			219 s	218 w				217 m	267 s			
	199 s			204 m								
u-mode												
					230 s				240 w	242 w		242 vw
					225 s		219 s		226 w	226 w	221 s	225 w
					209 s	215 m	209 s				208 s	211 m
					201 s	204 w	199 m	201 s				
	190 vs		196 s	193 w			192 m				201 s	204 m
			183 m	171 w			183 m			(200 w) ^{c)}	190 m	189 w
x-mode												
						175 m	171 w	170 w				
					162 w		160 w		186 w	179 sh, w	181 sh, w	179 sh, w
					148 m	156 sh, w	153 w		169 m	169 m	168 w	163 vw
	131 w		145 w				147 m	148 w			144 w	
v(M-M) oder	121 m					137 s		125 s			135 w	138 s
v(M-M')	113 w			112 vs				(111 s) ^{e)}	c)			

a) Bezeichnung der M-Ph-modes nach WHIFFEN⁹⁶⁾.b) Im wesentlichen M-Ph-Valenzschwingungen⁹⁴⁾.c) Reine Ge-Ge-Valenzschwingungen treten nicht auf, die gekennzeichneten Banden haben jedoch einen v(Ge-Ge)-Anteil⁵⁰⁾⁹⁷⁾.

d) Ab hier sind eindeutige Zuordnungen nicht mehr möglich, siehe Text.

e) Tritt mit gleicher Intensität bei PbPh₄ auf und wird dort den Gitterschwingungen zugeordnet⁹⁴⁾.

bei Ph₃Pb-GePh₃ dienen, der zwei^{a)} starke IR-Banden bei 462 und 457 cm^{-1} erzeugt, die 464 (Raman) und 460 cm^{-1} bei Ge₂Ph₆ entsprechen, zwei^{a)} weitere bei 445 und 439 cm^{-1} entsprechen Pb₂Ph₆-Maxima bei 442 und 434 cm^{-1} . Ähnliches ist beim q-mode von Ph₃Pb-SnPh₃ und Ph₃Pb-GePh₃ zu beobachten. Dabei fällt auf, daß bei den Pb-M-Verbindungen gegenüber den symmetrischen M₂Ph₆- und Pb₂Ph₆-Molekülen oft die Pb-Ph-Banden um einige cm^{-1} zu höheren, die M-Ph-Banden zu tieferen

a) Die Aufspaltung wird auf Kopplung gleicher Schwingungen bei verschiedenen Ph-Gruppen zurückgeführt⁹³⁾.

Wellenzahlen verschoben sind^{a)}. Man muß dabei berücksichtigen, daß die M-Ph- und Pb-Ph-modes nicht völlig isoliert zu betrachten sind. Bei Annäherung an die Frequenzen der M-M-Valenzschwingungen sollten sich WHIFFENs Phenyl-modes zunehmend mit den Schwingungen des gesamten Metallgerüsts überlagern, was im Falle von Ge_2Ph_6 dazu führt, daß bei Wellenzahlen unterhalb von etwa 350 cm^{-1} keine klaren Zuordnungen mehr möglich sind⁵⁰⁾⁹⁷⁾. Als $\nu(\text{Ge-Ge})$ -Banden wurden früher die Maxima bei 226 und 242 cm^{-1} bezeichnet⁷¹⁾. Dagegen spricht jedoch, daß sie im Gegensatz zu $\nu(\text{M-M})$ bei Pb_2Ph_6 und Sn_2Ph_6 nur schwach Raman-aktiv sind, eine merkliche IR-Absorption aufweisen, was bei den praktisch zentrosymmetrischen $\text{Ph}_3\text{M-MPh}_3$ -Molekülen für $\nu(\text{M-M})$ verboten ist, und daß sie in den Spektren von $\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_3$ ebenfalls auftreten.

Pb_2Ph_6 und Sn_2Ph_6 ergaben die bereits bekannten M-M-Valenzschwingungen bei 112 ⁹⁴⁾⁹⁵⁾ und 137 cm^{-1} ⁹⁵⁾. Sie treten nur im Raman-Spektrum auf, wo sie - abgesehen von den Gitterschwingungen unterhalb von 100 cm^{-1} - jeweils das intensivste Maximum erzeugen. Bei $\text{Pb}(\text{PbPh}_3)_4$ sollten die Pb-Pb-Valenzschwingungen auch IR-aktiv sein; tatsächlich wurden im erwarteten Bereich zwei Banden bei 121 cm^{-1} (ν_a ?) und 113 cm^{-1} (ν_s ?) gefunden. Das $\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$ -Raman-Spektrum lieferte eine $\nu(\text{Pb-Sn})$ -Bande, die mit 125 cm^{-1} erwartungsgemäß in der Mitte zwischen $\nu(\text{Pb-Pb})$ und $\nu(\text{Sn-Sn})$ liegt. Das Maximum bei 111 cm^{-1} könnte von Pb_2Ph_6 -Verunreinigung herrühren, dagegen spricht jedoch, daß die starke Diplumbanbande bei 196 cm^{-1} (IR) nicht ebenfalls auftritt. Möglicherweise handelt es sich bereits um eine Gitterschwingung, wie sie z. B. auch bei PbPh_4 an gleicher Stelle beobachtet wird⁹⁴⁾. Aus den oben genannten Gründen ist die Angabe einer $\nu(\text{Ge-Ge})$ -Bande nicht möglich, jedoch ergaben theoretische Berechnungen⁹⁷⁾ einen größeren Anteil dieser Schwingung für die Maxima bei 344 und 200 cm^{-1} . $\text{Ph}_2\text{Pb-GePh}_3$ liefert eine sehr intensive Raman-Bande bei 138 cm^{-1} , bei der es sich um eine weitgehend isolierte Pb-Ge-Valenzschwingung handeln kann, die auch IR-erlaubt ist.

a) Die Reproduzierbarkeit der Bandenlagen ist bei gleichen Meßbedingungen sehr viel besser als die absolute Genauigkeit, daher sind Differenzen von 2 cm^{-1} signifikant.

Die Abbildungen 8, 9 und 10 geben die Schwingungsspektren einer Pb-Ph-Verbindung am Beispiel von $\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_3$ wieder.

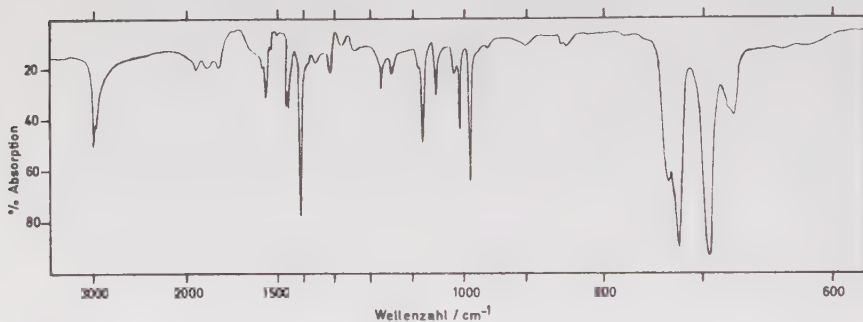


Abbildung 8: MIR-Spektrum von $\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_3$

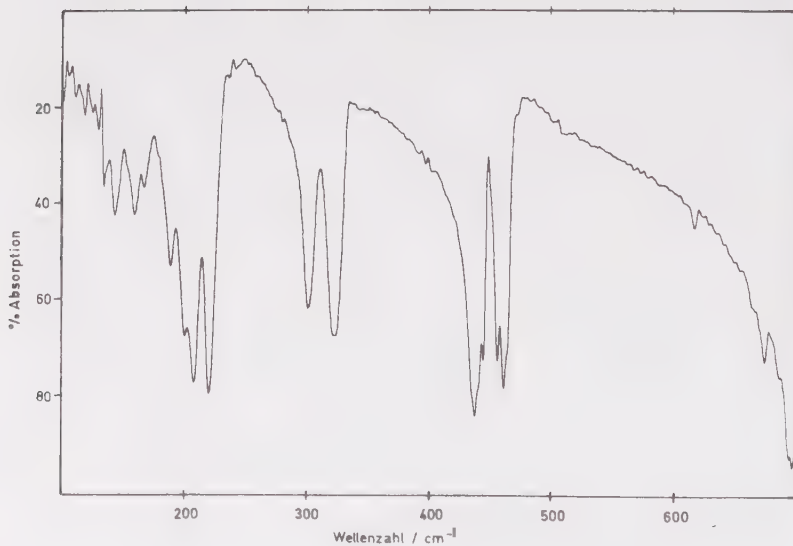


Abbildung 9: FIR-Spektrum von $\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_3$

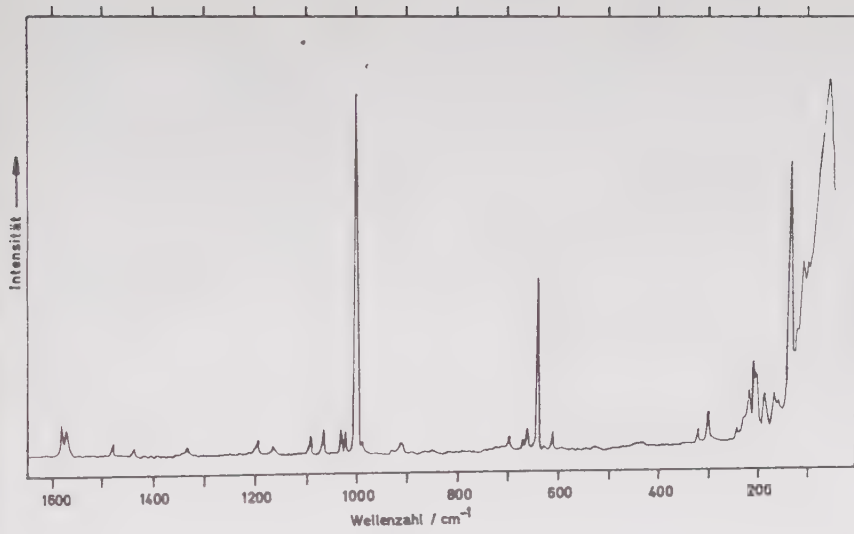


Abbildung 10: Raman-Spektrum von $\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_3$

4.4.2. Schwingungsspektren der tolylsubstituierten Verbindungen

Die Zuordnung von Schwingungsbanden der p-Tol-substituierten Verbindungen stützt sich auf die Untersuchungen von GRIFFITHS und DERWISH⁹⁸⁾ an $\text{Sn}(\text{p-Tol})_4$, dessen IR-Spektrum sie im Bereich von $3500\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ mit Hilfe einer Normalkoordinatenanalyse interpretierten. SRIVASTAVA und BHATTACHARYA veröffentlichten versuchsweise Zuordnungen der IR-Banden von $\text{Sn}(\text{o-Tol})_4$ und einigen Halogenderivaten im Bereich von $4000\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ ⁴⁹⁹⁾. Über M-abhängige Schwingungen von Tol-M-Verbindungen (M = Sn oder Pb) im FIR-Bereich stehen keine Literaturdaten zur Verfügung.

In Tabelle 20 ist der MIR-Bereich der Spektren von o-Tol- und p-Tol-substituierten Plumbanen anhand der Beispiele $\text{Pb}_2(\text{o-Tol})_6$ und $\text{Pb}_2(\text{p-Tol})_6$ angegeben. Die Zuordnungen sind nur als Vorschläge zu betrachten, die Übereinstimmung mit den veröffentlichten Tol-Sn-Daten⁹⁸⁾⁹⁹⁾ ist nicht sehr gut. Eine gesonderte Angabe der Banden von $\text{Pb}_2\text{Ph}_3(\text{o-Tol})_3$, $\text{Pb}_2\text{Ph}_3(\text{p-Tol})_3$ und $\text{Pb}_2(\text{o-Tol})_3(\text{p-Tol})_3$ erübrigt sich; denn Verbindungen vom Typ $\text{Pb}_2\text{R}_3\text{R}'_3$ liefern MIR-Spektren, die praktisch eine Überlagerung der Spektren von Pb_2R_6 und $\text{Pb}_2\text{R}'_6$ darstellen. Die IR-Daten von $\text{Pb}_3(\text{o-Tol})_8$ stimmen bis zu 200 cm^{-1} herab mit denen von $\text{Pb}_2(\text{o-Tol})_6$ überein, von den Raman-Banden konnte nur die intensivste bei 97 cm^{-1} bestimmt werden, da der LASER-Strahl die Substanz rasch zersetzte. Tabelle 21 enthält die Schwingungsbanden des FIR-Bereichs von allen tolylsubstituierten Produkten. Die Zuordnungen beziehen sich ausschließlich auf die Pb-Pb-Valenzschwingungen und die gekennzeichneten Pb-Ph-Banden, sie beruhen auf dem Pb_2Ph_6 -Spektrum (Tabelle 19). Auch im FIR-Bereich gilt noch in guter Näherung das oben erwähnte Überlagerungsprinzip, so daß man meist die Ph-Schwingungen von den Tol-Schwingungen unterscheiden kann. Nachfolgend wird versucht, aus dem Datenmaterial von Tabelle 21 einige Zuordnungsvorschläge abzuleiten.

Bei zwei von WHIFFENS M-abhängigen Phenylgruppenschwingungen sind die ortho- und para-C-Atome nicht direkt beteiligt, d.h. diese modes sollten bei den o-Tol und p-Tol-Verbindungen mit

Tabelle 20: Tolylgruppenschwingungen im MIR-Bereich am Beispiel von $\text{Pb}_2(\text{o-Tol})_6$ und $\text{Pb}_2(\text{p-Tol})_6$, Wellenzahl in cm^{-1}

Zuordnung	$\text{Pb}_2(\text{o-Tol})_6$		$\text{Pb}_2(\text{p-Tol})_6$	
	IR	Raman	IR	Raman
$\nu(\text{C-H}), (\text{CH}_3)$	3003 -2817 m		3003 -2817 m	
$\nu(\text{C-H})$ - Kombinationsschw.	1931 vw 1890 vw 1776 vw		1883 w 1786 w	
$\nu(\text{C-C})$	1592 vw 1563 m 1546 m	1581 vw	1621 vw 1565 vw	1587 vw
$\delta(\text{C-CH}_3)_3$	1453 sh,m 1445 sh,s 1435 s		1471 m 1427 w	1489 vw
$\nu(\text{C-C})$	1368 w		1372 m 1312 vw	1378 vw 1310 vw
$\delta(\text{C-H})$	1264 sh,w		1295 vw	
$\nu(\text{C-CH}_3)$	1256 m	1204 vw	1248 vw 1227 vw	1209 w
$\delta(\text{C-H})$	1195 s 1152 sh,w 1147 w 1105 m		1198 m 1176 s 1103 m	1187 w
$\nu(\text{Pb-C})$	1040 w	1048 m	1049 m	1059 w
$\delta(\text{C-H})$	1012 m	1018 w	1005 s	1014 w
$\gamma(\text{C-H})$	967 vw 935 vw 861 vw		962 vw 940 vw	
Ring- Deformation ^{a)}	792 m	795 vw	795 vs	797 m 784 w
$\gamma(\text{C-H})$	761 sh,m 749 sh,vs 742 vs		730 m	761 vw
$\phi(\text{C-C})$?	703 vw	705 w	693 w	703 w

a) Hier $\nu(\text{CH}_2)$ 99).

Tabelle 21: Schwingungsspektren der tolylsubstituierten Produkte im FIR-Bereich^{a)}, Wellenzahl in cm^{-1}

Zuordnung der $\text{Pb-Ph-}^a)$ und Pb_2 -Banden	$\text{Pb}_3(\text{o-Tol})_8$ IR	$\text{Pb}_2(\text{o-Tol})_6$ Raman	$\text{Pb}_2(\text{p-Tol})_6$ IR	$\text{Pb}_2\text{Ph}_3(\text{o-Tol})_3$ IR	$\text{Pb}_2\text{Ph}_3(\text{o-Tol})_3$ Raman	$\text{Pb}_2\text{Ph}_3(\text{p-Tol})_3$ IR	$\text{Pb}_2\text{Ph}_3(\text{p-Tol})_3$ Raman	$\text{Pb}_2(\text{o-Tol})_3(\text{p-Tol})_3$ IR	$\text{Pb}_2(\text{o-Tol})_3(\text{p-Tol})_3$ Raman
ν -mode = $\phi(\text{C-C})$	695 w	703 vw	705 w	693 w	703 w	696 vs Ph	702 w	702 w	
τ -mode	641 w	643 w	642 m	636 w	637 w		647 s	643 w	643 w
α -mode = $\alpha(\text{C-C-C})$					618 vw Ph				
γ -mode									
				569 m	565 m			636 w	634 vw
	538 m	538 m	537 m			568 w	567 w	569 m	566 m
	485 m	486 m	491 vw	480 vs	477 w			538 w	539 vw
						479 vs	483 vw	479 vs	482 w
	430 vs	430 vs	433 vw			438 s Ph	444 vw Ph		
	392 s	394 s	392 vw	394 vw				426 s	
				356 w					
				270 m					
						275 m			392 m
τ -mode	238 s	238 s							
				237 s				236 m	
	206 s	207 vs	205 m	220 vs Ph	220 m Ph	217 s Ph	220 m Ph		
					205 m		207 m	207 s	201 m
ν -mode	190 s	186 s							
				190 vs Ph ^{b)}	198 m Ph		192 m Ph		
	151 m	164 m	172 m			183 s Ph ^{b)}		177 m	181 m
			158 w		168 w			163 m	174 m
	130 m	132 w							
$\nu(\text{Pb-Pb})$	(97 vs) ^{c)}	103 vs		104 vs	106 vs		110 vs	115 w	108 vs

^{a)} Die Zuordnungen gelten nur für die mit Ph gekennzeichneten Pb-Ph-Banden .

^{b)} Überlagerung von Pb-Tol- und Pb-Ph-Bande .

^{c)} Raman-Bande, siehe Text.

angenähert gleicher Wellenzahl auftreten. Der r-mode^{a)} erzeugt bei Pb_2Ph_6 eine starke Raman-Bande (642 cm^{-1}), die schwächer auch bei den Tol-Derivaten beobachtet wird (IR und Raman). Der u-mode^{b)} ergibt eine starke IR-Absorption bei 196 cm^{-1} (Pb_2Ph_6), die der 186 cm^{-1} -Bande von $\text{Pb}_2(\text{o-Tol})_6$ entsprechen dürfte. Bei $\text{Pb}_2\text{Ph}_3(\text{o-Tol})_3$ wird daraus eine einzige starke Bande bei 190 cm^{-1} . Das gleiche gilt für 183 cm^{-1} (m, Pb_2Ph_6), 180 cm^{-1} (m, $\text{Pb}_2(\text{p-Tol})_6$) und 183 cm^{-1} (s, $\text{Pb}_2\text{Ph}_3(\text{p-Tol})_3$).

Zu den übrigen Ph-M-modes sollten ebenfalls ähnliche Tol-M-Schwingungen existieren, die wegen der höheren Masse der Tolylylgruppe bei etwas tieferer Wellenzahl zu erwarten sind, doch kann dies eindeutig nur mit Hilfe einer Normalkoordinatenanalyse geklärt werden. Bei den nur Tol-substituierten Verbindungen treten intensive Banden in Wellenzahlenbereichen auf, wo Ph-Pb-Verbindungen nicht absorbieren, z. B. $570\text{--}470\text{ cm}^{-1}$ und $395\text{--}235\text{ cm}^{-1}$. Vermutlich handelt es sich hier um Tol-Gerüstschwingungen mit wesentlicher Beteiligung der C-CH₃-Gruppierung.

Die sehr intensiven Raman-Banden der Diplumbane im Bereich $103\text{--}110\text{ cm}^{-1}$ sind den Pb-Pb-Valenzschwingungen zuzuordnen. Die niedrigere Wellenzahl im Vergleich zu Pb_2Ph_6 kann mit der höheren Molekülmasse der Tol-Derivate erklärt werden. Bei asymmetrischer Substitution ist $\nu(\text{Pb-Pb})$ auch IR-erlaubt, $\text{Pb}_2(\text{o-Tol})_3(\text{p-Tol})_3$ zeigt eine entsprechende (schwache) Absorption bei 115 cm^{-1} . Das Raman-Spektrum von $\text{Pb}_3(\text{o-Tol})_8$ ergibt für die Pb-Pb-Valenzschwingung eine sehr intensive Bande bei 97 cm^{-1} , also außerhalb des gemessenen IR-Bereiches.

Die Abbildungen 11, 12 und 13 geben Schwingungsspektren von tolylsubstituierten Diplumbanen am Beispiel von $\text{Pb}_2(\text{o-Tol})_3(\text{p-Tol})_3$ wieder, eingesetzt wurde Substanz aus Ansatz A (Kapitel 3.4.4.3).

a) r-mode: in-plane-Ringdeformation der Atome C1, C3 und C5, M schwingt in Phase mit C1.

b) u-mode: in-plane-Deformationsschwingung von M.

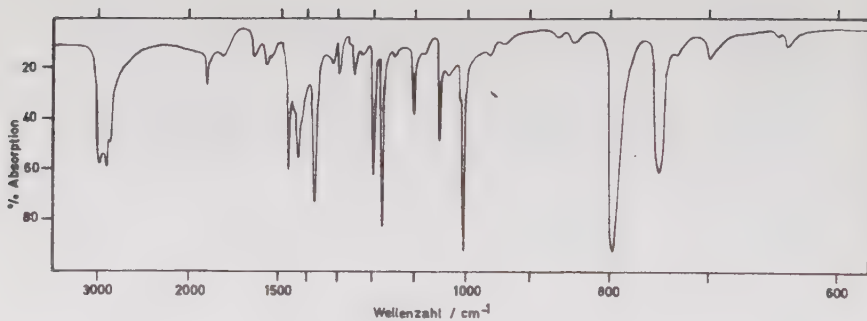


Abbildung 11: MIR-Spektrum von $\text{Pb}_2(\text{o-Tol})_3(\text{p-Tol})_3$

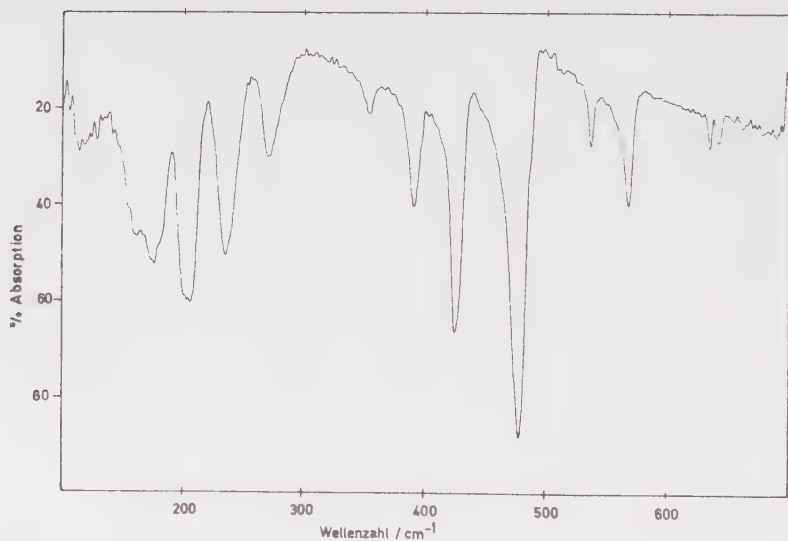


Abbildung 12: FIR-Spektrum von $\text{Pb}_2(\text{o-Tol})_3(\text{p-Tol})_3$

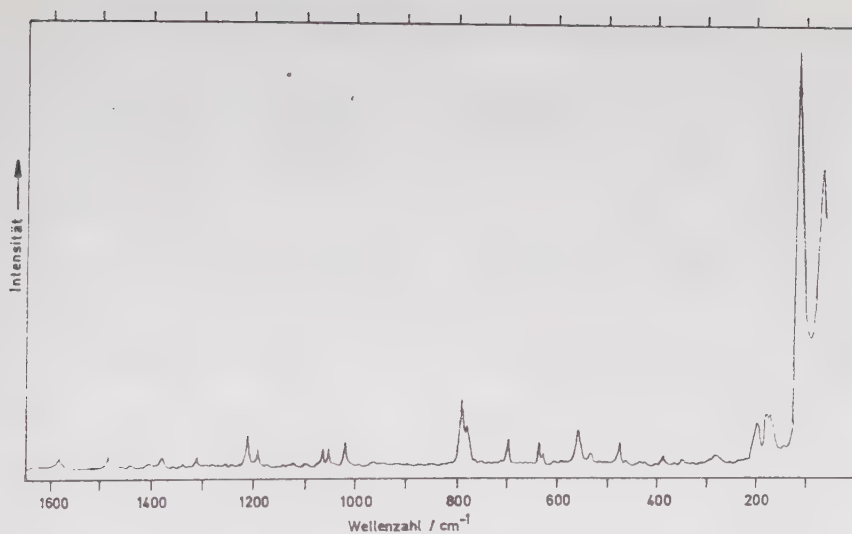


Abbildung 13: Raman-Spektrum von $\text{Pb}_2(\text{o-Tol})_3(\text{p-Tol})_3$

4.4.3. Schwingungsbanden der cyclohexylsubstituierten Verbindungen

Über die Gerüstschwingungen der c-Hex-Gruppe gibt es keine gesicherten Literaturdaten, die auf Normalkoordinatenanalysen beruhen. Daher muß sich die Zuordnung bei den c-Hex-Derivaten weitgehend auf die CH_2 - und CH-Schwingungen beschränken; Grundlage sind dabei die Daten von BELLAMY¹⁰⁰⁾ und SZYMANSKI¹⁰¹⁾. Da von den drei untersuchten Verbindungen jede praktisch das gleiche MIR-Spektrum lieferte, sind die Banden in Tabelle 22 nur einmal angegeben. Raman-Spektren konnten wegen der Lichtempfindlichkeit der Produkte nicht aufgenommen werden.

Die FIR-Banden sind in Tabelle 23 wiedergegeben. Zuordnungen der entsprechenden c-Hex-M-Gerüstschwingungen sind nicht möglich, da es keine Literaturdaten über vergleichbare metallorganische Verbindungen gibt. Zur versuchsweisen Identifizierung der M-C-Valenzschwingungen kann man den t-mode der M-Ph-Verbindungen (Tabelle 19) heranziehen⁹⁴⁾, er liefert starke IR-Banden bei 219 cm^{-1} (Pb-Ph) und 263 cm^{-1} (Sn-Ph). Unter Berücksichtigung der höheren Masse der c-Hex-Gruppe könnten hier die Banden um 197 cm^{-1} und 229 cm^{-1} einen wesentlichen $\nu(\text{Pb-C})$ - bzw. $\nu(\text{Sn-C})$ -Anteil enthalten. Bei etwas niedrigerer Wellenzahl folgen weitere starke Absorptionsmaxima, die vielleicht einer $\delta(\text{M-C})$ - bzw. u-mode-ähnlichen Schwingung angehören.

Bei $(\text{c-Hex})_3\text{Pb-Sn(c-Hex)}_3$ und $\text{Pb}_3(\text{c-Hex})_8$ könnte $\nu(\text{Pb-M})$ bzw. $\nu(\text{Pb-Pb})$ schwach IR-aktiv sein, jedoch ergab eine Ausdehnung der FIR-Spektren bis 50 cm^{-1} keine weiteren aufgelösten Banden.

Die Abbildungen 14 und 15 geben die IR-Spektren von $(\text{c-Hex})_3\text{Pb-Sn(c-Hex)}_3$ als Beispiel für die Cyclohexanderivate wieder.

Tabelle 22: Mittlere Bandenlagen^{a)} der MIR-Spektren von $\text{Pb}_2(\text{c-Hex})_6$, $\text{Pb}_3(\text{c-Hex})_8$ und $(\text{c-Hex})_3\text{Pb-Sn}(\text{c-Hex})_3$

Zuordnung	Wellenzahl / cm^{-1}	Bemerkungen
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	2899 vs	
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	2817 s	
$\delta(\text{CH})$ -Oberschw. ?	2632 vw	
?	1647 vw	Nur bei $\text{Pb}_3(\text{c-Hex})_8$ aufgelöst, sonst eine breite Bande.
	1618 vw	
	1592 vw	
$\delta(\text{CH}_2)$	1435 s	
	1339 m	
δ , $\omega(\text{CH}_2)$, $\delta(\text{CH})$?	1328 w	Bei $\text{PbSn}(\text{c-Hex})_6$ nicht aufgelöst.
	1319 w	
$\delta^*(\text{CH}_2)^{\text{b)}$	1281 vw	
	1256 w	
	1243 m	
	1235 w	
	1163 m	
	1152 s	
	1119 w	Nicht bei $\text{PbSn}(\text{c-Hex})_6$.
	1063 w,sh	
	1048 m,sh	Bei $\text{Pb}_3(\text{c-Hex})_8$ nicht aufgelöst.
	1039 m	
	1013 w	
	983 s	
$r(\text{CH}_2)$	973 w	
	875 m	Bei $\text{Pb}_2(\text{c-Hex})_6$ zusätzlich 877 m,sh.
$\delta^*(\text{C-C})^{\text{b)}$?	838 m	
$\nu(\text{C-C})$?	803 vw	Nicht bei $\text{Pb}_3(\text{c-Hex})_8$.

a) Maximale Abweichung beim Einzelspektrum: 3 cm^{-1} .

b) Verschiedene Schwingungen vom Typ δ , r, t.

Tabelle 23: FIR-Spektren der cyclohexylsubstituierten Produkte,
Wellenzahl in cm^{-1}

Zuordnung	$\text{Pb}_2(\text{c-Hex})_6$	$\text{Pb}_3(\text{c-Hex})_8$	$(\text{c-Hex})_3\text{Pb-Sn}(\text{c-Hex})_3$
Verschiedene			655 m
c-Hex- und	637 m	634 m, sh	638 m
Pb-c-Hex-	629 m	629 m	
Gerüstschw.	671 w	623 m	
+	480 m	480 m	491 m
	439 w	438 w	439 w
	418 m	412 m	420 m
	318 m	314 m	320 m
	244 m	244 m	244 w, sh
$\nu(\text{Sn-c-Hex})$?			229 m
$\nu(\text{Pb-C-Hex})$?	196 s	199 s	197 s
$\delta(\text{Pb-C})$?	189 s		184 m, sh
		173 s	
?	165 m, sh	161 m	
	135 w	136 m	133 w

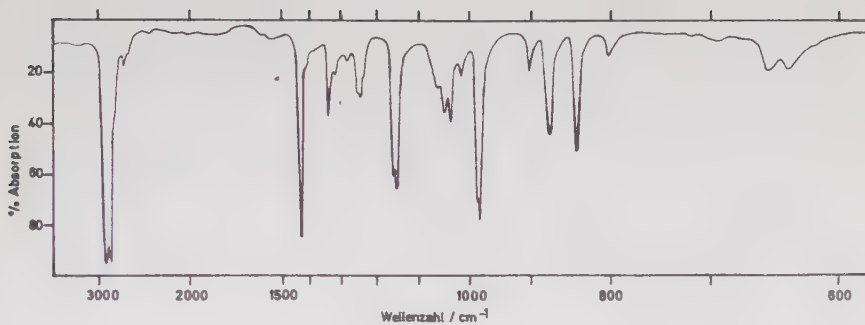


Abbildung 14: MIR-Spektrum von $(\text{c-Hex})_3\text{Pb-Sn}(\text{c-Hex})_3$

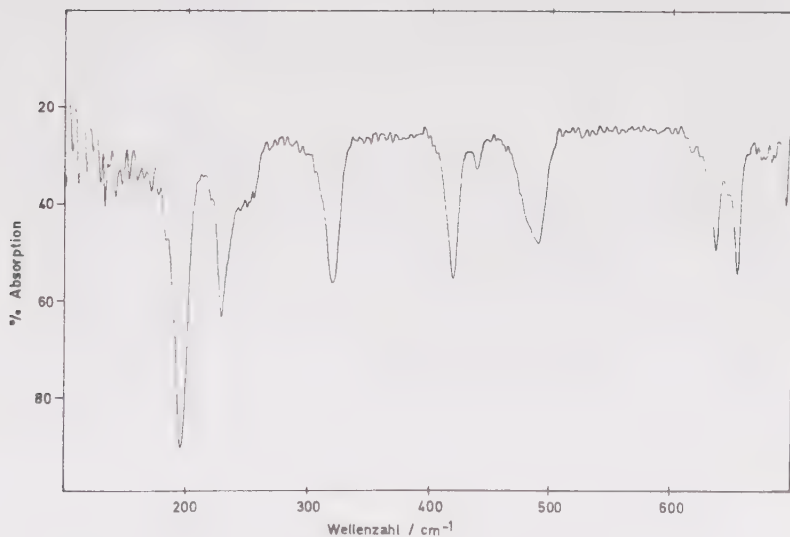


Abbildung 15: FIR-Spektrum von $(\text{c-Hex})_3\text{Pb-Sn}(\text{c-Hex})_3$

4.5. UV/VIS-Spektren der gefärbten Plumbanhomologen

Wie bereits erwähnt zeigen Diplumbane eine mehr oder weniger intensive Färbung, bedingt durch eine breite UV-Absorptionsbande nahe der Grenze des sichtbaren Bereiches. Verlängert man bei gleichbleibenden Substituenten die Kette der Pb-Atome, ergibt sich eine Intensivierung und Rotverschiebung der Farbe. Chromophore Gruppe ist hier also eindeutig das Plumbangerüst. In den Abbildungen 16 bis 18 sind die UV/VIS-Absorptionsspektren^{a)} von $\text{Pb}_5\text{Ph}_{12}$, $\text{Pb}_3(\text{o-Tol})_8$ und $\text{Pb}_3(\text{c-Hex})_8$ jeweils zusammen mit den Spektren der gleich substituierten Diplumbane wiedergegeben.

Das Spektrum von $\text{Pb}_5\text{Ph}_{12}$ wurde bereits veröffentlicht, jedoch nur oberhalb von 320 nm^{9b)}. Auch über Pb_2Ph_6 und $\text{Pb}_2(\text{c-Hex})_6$ liegen schon UV-Daten vor^{6)9b)}. Die gemessenen Wellenlängen der Absorptionsmaxima stimmen innerhalb der Fehlergrenze von ± 2 nm mit den Literaturangaben überein, die ϵ -Werte^{b)} sind bei den lichtempfindlichen Substanzen $\text{Pb}_2(\text{c-Hex})_6$ und $\text{Pb}_5\text{Ph}_{12}$ naturgemäß nicht sehr gut reproduzierbar⁶⁾. Tabelle 24 gibt Lagen und Intensitäten der Absorptionsmaxima wieder.

Im Bereich von 240-260 nm treten bei den aromatischen Produkten Banden auf, die von den Substituenten (Ph und o-Tol) herrühren^{9b)}, alle übrigen sind den Plumbangerüsten zuzuordnen. Bei Pb_2R_6 handelt es sich dabei um nur ein weiteres Maximum im Bereich von 300 nm (R = Ph oder o-Tol) bzw. 254 nm (R = c-Hex). Die Triplumbane erzeugen ebenfalls nur eine Bande, die dem Pb_3 -Gerüst zuzuordnen ist, sie liegt mit 370 nm (R = o-Tol) und 377 nm (R = c-Hex) noch näher am VIS-Bereich. $\text{Pb}_3(\text{o-Tol})_8$ zeigt zusätzlich zwei Schultern auf der zum fernen UV hin ansteigenden Grundlinie, sie dürften aber von nicht abgetrenntem $\text{Pb}_2(\text{o-Tol})_6$ stammen.

Im Spektrum von $\text{Pb}_5\text{Ph}_{12}$ treten drei Banden auf, die nicht den Phenylgruppen zugeordnet werden können. Die erste (291 nm) liegt nahe beim Absorptionsmaximum von Pb_2Ph_6

a) Aufgenommen mit einem Zeiss-Spektralphotometer DM 4, Konzentration der Lösungen $2 \cdot 10^{-5}$ mol/l.

b) Der molare dekadische Absorptionskoeffizient ϵ wurde früher in der Einheit ($\text{l} \cdot \text{cm} \cdot \text{mol}^{-1}$) angegeben, bei einem Vergleich müssen daher die Literaturwerte^{6)9b)} mit dem Faktor 10^5 multipliziert werden.

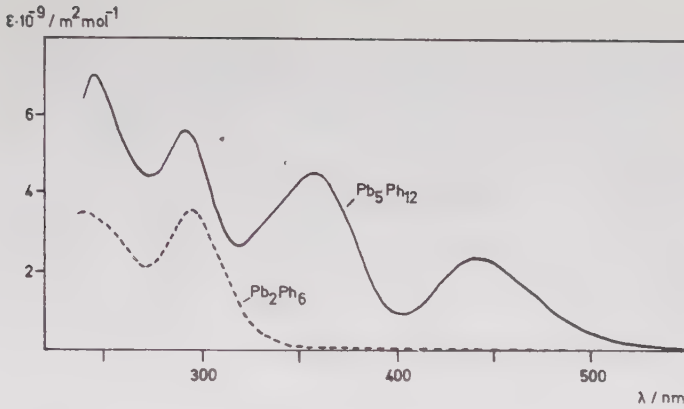


Abbildung 16: UV/VIS-Spektrum von $\text{Pb}_5\text{Ph}_{12}$ und Pb_2Ph_6

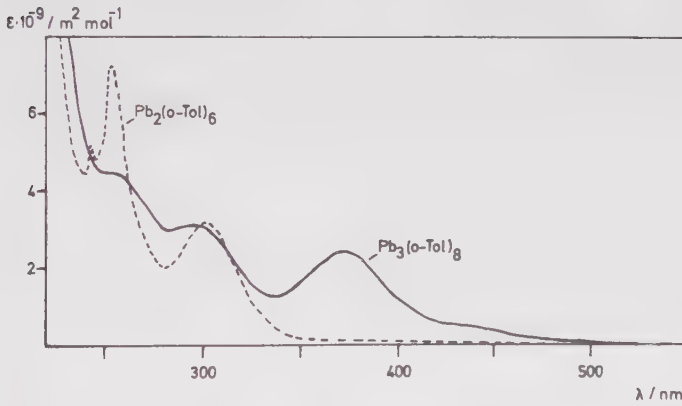


Abbildung 17: UV/VIS-Spektrum von $\text{Pb}_3(\text{o-Tol})_8$ und $\text{Pb}_2(\text{o-Tol})_6$

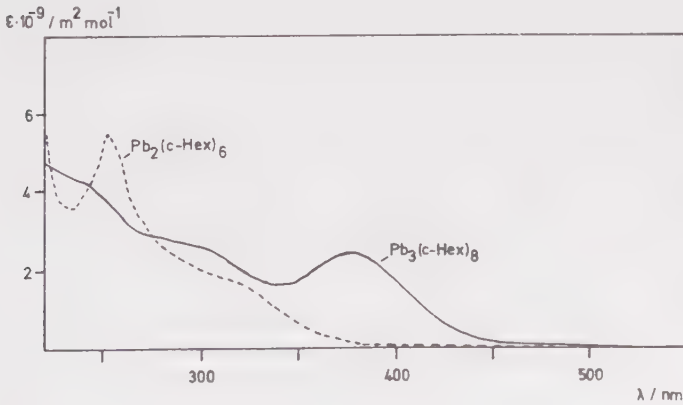


Abbildung 18: UV/VIS-Spektrum von $\text{Pb}_3(\text{c-Hex})_8$ und $\text{Pb}_2(\text{c-Hex})_6$

Tabelle 24: Absorptionsmaxima von Plumbanhomologen im UV/VIS-Bereich

Substanz	Lösungsmittel	λ / nm	$\epsilon \cdot 10^{-9} / \text{m}^2 \text{mol}^{-1}$
Pb_2Ph_6	Chloroform ^{a)}	ca. 240 ^{a)}	ca. 3.5 ^{a)}
		294	3.5
$\text{Pb}_5\text{Ph}_{12}$	Chloroform ^{a)}	243	7.0
		291	5.6
		357	4.6
		442	2.4
$\text{Pb}_2(\text{o-Tol})_6$	Cyclohexan	243	5.1
		254	7.2
		301	3.2
$\text{Pb}_3(\text{o-Tol})_8$	Cyclohexan	ca. 252 sh ^{b)}	4.4
		ca. 295 sh ^{b)}	3.1
		370	2.4
$\text{Pb}_2(\text{c-Hex})_6$	Cyclohexan	254	5.5
$\text{Pb}_3(\text{c-Hex})_8$	Cyclohexan	377	2.5

a) Lösungsmittel absorbiert sehr stark bei $\lambda \leq 240$ nm.

b) Schulter, vermutlich von Verunreinigung durch $\text{Pb}_2(\text{o-Tol})_6$.

(294 nm), ist jedoch sehr viel intensiver, so daß sie höchstens zum Teil von Verunreinigung oder Zersetzungsprodukt stammen kann. Die zweite (357 nm) grenzt an den VIS-Bereich, die dritte (442 nm) liegt völlig darin und ist für die intensiv rote Farbe des Pentaplumbans verantwortlich. Nach Symmetriebetrachtungen von DRENTH et al.^{9b)} gibt es im tetraedrischen Pb_5 -Gerüst für die Valenzelektronen tatsächlich mehrere verschiedene Anregungsmöglichkeiten durch Lichtabsorption.

4.6. Zusammenfassung der spektroskopischen Ergebnisse

In den Kapiteln 4.1 bis 4.5 sind die Massen-, NMR-, Schwingungs- und UV-Spektren der dargestellten Produkte beschrieben. Die wiedergegebenen Daten erlauben eine eindeutige Identifizierung aller beschriebenen Bleiorganyle. Hauptziel dieser Untersuchungen war jedoch festzustellen, welche spektrometrischen Verfahren zur Klärung der Struktur bleiorganischer Ketten beitragen können, also Informationen über Zahl und Anordnung der Metallatome im Gerüst des Moleküls liefern. Die Ergebnisse werden hier für jeden der drei untersuchten Verbindungstypen zusammengefaßt wiedergegeben.

R_3Pb-MR_3 (M = Sn und Ge)

In den Massenspektren trat kein Molekülpeak auf, jedoch ergaben die beiden stabileren Produkte $Ph_3Pb-GePh_3$ und $(c-Hex)_3Pb-Sn(c-Hex)_3$ Fragmente des Typs $PbMR_5^+$. Durch neuere schonende Desorptions- und Ionisierungsverfahren (FD- und FAB-Methode) sollten sich hier Verbesserungen erzielen lassen.

Den eindeutigen Nachweis für Pb-Sn-Bindungen liefern die $^{207}Pb-^{119}Sn$ -Kopplungssatelliten in den NMR-Spektren. Im Raman-Spektrum tritt eine intensive Pb-M-Valenzschwingungsbande auf, sie liegt für Pb-Sn um 125 cm^{-1} , für Pb-Ge um 140 cm^{-1} . IR-Absorption wird in diesen Bereichen kaum beobachtet.

$Pb_2R_3R'_3$

Auch bei den gemischt substituierten Diplumbanen ergab das Massenspektrum keinen Molekülpeak. Die Fragmente vom Typ $PbRR_2^+$ und $PbR_2R'^+$ lieferten jedoch erste Hinweise auf einen Substituentenaustausch zwischen den beiden Pb-Atomen bei der Knüpfung der Pb-Pb-Bindung. Das Vorliegen mehrerer unterscheidbarer Molekülarten mit verschiedener Verteilung der Substituenten R und R' wurde durch die große Zahl der Peaks in den ^{207}Pb -NMR-Spektren erkennbar. Wegen der vielen Signale mit unterschiedlicher Intensität und teilweiser Überlagerung war es nicht möglich, $^{207}Pb-^{207}Pb$ -Kopplungssatelliten zu identifizieren. Die Existenz der Pb-Pb-Bindung wurde jedoch durch eine intensive Raman-Bande um 108 cm^{-1} (Pb-Pb-Valenzschwingung) bestätigt.

PbR_{2n+2} ($n = 2, 3$ und 5)

Triplumbane ergaben im Gegensatz zu Diplumbanen (beide Verbindungsklassen kein Molekülpeak) im Massenspektrum das Fragment PbR_2^+ , das offensichtlich das mittlere Glied der Dreierkette darstellt. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß dieses Bruchstück bei Änderung der Meßbedingungen auch von Pb_2R_6 -Molekülen abgespalten wird (vergleiche Pb_2Ph_6 -Spektrum in Literatur¹³⁾).

Im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt sich das Vorliegen einer Pb-Pb-Bindung durch zwei verschiedene ^{13}C - ^{207}Pb -Kopplungssatelliten-Paare zum Signal eines C1-Atoms. Allerdings ist dafür auch bei konzentrierter Lösung eine mehrstündige Messung erforderlich, die mit Diplumbanen, nicht aber mit den instabilen höheren Homologen möglich ist.

Theoretisch sollten Polyplumbanmoleküle ($n = 3$ und 5) wegen ihrer chemisch unterscheidbaren Pb-Atome mehrere ^{207}Pb -NMR-Signale mit ^{207}Pb - ^{207}Pb -Kopplungssatelliten ergeben. Aus nicht völlig geklärten Gründen (Dissoziation in Radikale, behinderte Relaxation ?) wurde bei Triplumbanen kein und bei Pb_5Ph_{12} lediglich ein Signal gefunden (keine Satelliten). Diplumbane zeigen im nahen UV-Bereich (um 250 nm) eine breite Absorptionsbande, die ihnen meist eine schwache sichtbare Färbung (blaßgelb) verleiht. Die roten Triplumbane besitzen ein Absorptionsmaximum um 370 nm. Dem tetraedrisch gebauten Pentaplumbanmolekül Pb_5Ph_{12} verleihen zwei Banden bei 360 und 442 nm eine intensive rote Farbe.

Insgesamt gesehen ist der Nutzen spektroskopischer Methoden gering, wenn ein eindeutiger Nachweis von Metall-Metall-Bindungen in Bleiorganylanen gefordert ist (Ausnahme: ^{207}Pb -Kopplung mit ^{13}C oder ^{119}Sn bei NMR stabiler Verbindungen). Dies trifft vor allem dann zu, wenn es sich um Ketten aus drei und mehr Pb-Atomen handelt. Hier wirkt sich die geringe Stabilität aus, die bei NMR-Spektren nur eine begrenzte Meßzeit zuläßt. In den Massenspektren erhält man fast nur Fragmente, die auch bei den einfachen Homologen auftreten.

Schwingungen des Pb_3 -Gerüsts ergeben erst im fernen IR-Bereich Absorptionsbanden, meist von sehr geringer Intensität. Der Aufnahme verwertbarer Raman-Spektren steht oft eine extreme Lichtempfindlichkeit entgegen.

Zum eindeutigen Nachweis der Molekülstrukturen war daher der Einsatz der Röntgenstrukturanalyse notwendig.

5. Bestimmung der Molekül- und Kristallstrukturen durch
=====

Röntgenbeugung

=====.

5.1. Vermessung der Kristalle

Die Auswahl der Kristalle erfolgte unter dem Stereomikroskop zwischen gekreuzten Polarisationsfiltern. $\text{Pb}_2(\text{c-Hex})_6$ und $2\text{Pb}_5\text{Ph}_{12} \cdot \text{Pb}_2\text{Ph}_6 \cdot 3\text{CS}_2$ erwiesen sich dabei als optisch isotrop bei Blickrichtung senkrecht zu einer Sechseckfläche, was bereits auf die später bestätigten 3-zähligen Drehachsen hinwies.

Auf vorbereitende Filmaufnahmen wurde verzichtet (Ausnahme: $\text{Pb}_2\text{Ph}_6 \cdot \text{Si}_2\text{Ph}_6$), da sich die Substanzen merklich zersetzten, wenn sie ungekühlt Röntgenstrahlung ausgesetzt wurden.

Die Bestimmung der Winkel- und Intensitätsdaten erfolgte auf einem automatischen Vierkreis-Diffraktometer CAD⁴^{a)}. Es war mit einer Tieftemperaturanlage ausgestattet, die den Kristall mittels Gasstrom kühlte, der aus flüssigem Stickstoff entwickelt wurde. Die erreichbare Minimaltemperatur lag bei -160°C . Zur Präparation wurde der Kristall auf die Spitze eines Glasfadens vergleichbarer Stärke geklebt^{b)}, dieser in eine Glaskapillare mit wenig größerem Durchmesser eingeführt und in etwa 2 cm Abstand vom Kristall damit verschmolzen. Die Meßtemperatur wurde nur so weit abgesenkt, wie es die Zersetzlichkeit der Substanz erforderte. Mit zunehmender Abkühlung wuchs nämlich das Risiko, daß der Kristall durch thermische Spannungen gespalten oder vom Glasfaden gelöst wurde. Bei Messungen unterhalb von -50°C kondensierte ein stetig wachsender flockiger Eisbelag auf die Kapillare, der regelmäßig mechanisch entfernt werden mußte. Hier konnte eine leichte Verbesserung erzielt werden, wenn im Plexiglastasten um das Diffraktometer die Luftfeuchtigkeit durch Absorption in Silicagel gesenkt wurde.

Bei den Verbindungen $\text{Pb}_3(\text{c-Hex})_8$ und $2\text{Pb}_5\text{Ph}_{12} \cdot \text{Pb}_2\text{Ph}_6 \cdot 3\text{CS}_2$ fand im Tieftemperaturbereich eine plötzliche Modifikations-

a) Hersteller: Enraf-Nonius, Delft/Holland.

b) Verwendet wurden handelsübliche 2-Komponenten-Kleber.

umwandlung statt, wonach praktisch keine scharfen Beugungsreflexe mehr auffindbar waren. $\text{Pb}_3(\text{c-Hex})_8$ mußte wegen seiner Strahlungsempfindlichkeit bei möglichst tiefer Temperatur vermessen werden, daher wurde der Umwandlungspunkt näherungsweise bestimmt, indem auf dem Diffraktometer schrittweise abgekühlt und die Intensitäten einiger festgelegter Reflexe jedesmal neu gemessen wurden. Der Zusammenbruch des Kristallgitters erfolgte im Bereich zwischen -125 und -140°C . Die Kristalle der $\text{Pb}_5\text{Ph}_{12}$ -haltigen Mischphase waren vor der Messung wochenlang bei -78°C (Trockeneis) gelagert worden und zeigten sich, im Gegensatz zum Triplumban, bei dieser Temperatur stabil gegen Röntgenstrahlung. Auf eine Bestimmung des tieferliegenden Umwandlungspunktes konnte daher verzichtet werden. Ein einzelner Kristall, der unter gleichen Bedingungen wie die anderen gezüchtet worden war, ergab eine bei -160°C stabile, offenbar orthorhombische Modifikation (α , β und γ in guter Näherung 90°). Für eine vollständige Strukturanalyse war hier jedoch die Zahl der intensitätsstarken Reflexe zu niedrig. Größe und Form der vermessenen Kristalle sind in Tabelle 25 wiedergegeben.

Tabelle 25: Makroskopische Beschreibung der vermessenen Kristalle

Verbindung	Kristallform	Abmessungen / mm
$\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$	Prismensäule mit Sechseck-Querschnitt	$0.46 \times 0.25 \times 0.10$
$\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_3$	Flaches Prisma mit Sechseck-Querschnitt	$0.60 \times 0.16 \times 0.07$
$\text{Pb}_2\text{Ph}_6 \cdot \text{Si}_2\text{Ph}_6$	Prismensäule mit Sechseck-Querschnitt	$0.70 \times 0.39 \times 0.15$
$\text{Pb}_2\text{Ph}_3(\text{p-Tol})_3$	Fragment eines flachen Plättchens	$0.35 \times 0.15 \times 0.10$
$\text{Pb}_2(\text{c-Hex})_6$	Flaches Prisma mit Sechseck-Querschnitt	$0.55 \times 0.26 \times 0.12$
$\text{Pb}_3(\text{c-Hex})_8$	Triklíner Quader	$0.30 \times 0.24 \times 0.24$
$2\text{Pb}_5\text{Ph}_{12} \cdot \text{Pb}_2\text{Ph}_6 \cdot 3\text{CS}_2$	Flaches hexagonales Prisma	$0.25 \times 0.25 \times 0.05$

Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte durch automatische Zentrierung (Vor- und Rückstrahlbereich) von jeweils 25 starken Reflexen mit hohen hkl-Werten. Das Programm CELSIUS¹⁰⁵⁾ verfeinerte die Rohdaten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ("least squares"). Zur Bestimmung der Raumgruppe wurden die systematischen Auslöschungen ($\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$, $\text{P2}_1/\text{n}$) verwendet. Schichtzeichnungen des reziproken Gitters mit (digital) eingetragenen Intensitäten ermöglichten die Ableitung der Laue-Symmetrie ($\text{Pb}_5\text{Ph}_{12}$ -Mischphase). Die Intensitätsmessungen erfolgten mit Mo-K_α -Strahlung und Graphitmonochromator ($\lambda = 71.069 \text{ pm}$). Zur Kontrolle der Orientierung und des zeitlichen Intensitätsverlaufs wurden drei Standardreflexe periodisch nachgemessen. Tabelle 26 faßt die röntgenographisch ermittelten Kristalldaten zusammen.

$\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$ ist isostrukturell mit Pb_2Ph_6 ³⁶⁾ und Sn_2Ph_6 ¹¹¹⁾, die von PREUT et al. röntgenographisch untersucht wurden. Sie geben für das Diplumban und Distannan die Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}^{\text{a})}$ an, was nicht der reduzierten Zelle entspricht. Für $\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$ wurde daher die Aufstellung $\text{P2}_1/\text{n}$ gewählt, die sich im monoklinen Winkel β (näher bei 90° als bei $\text{P2}_1/\text{c}$) und in c unterscheidet.

$\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_3$ ist isostrukturell mit Ge_2Ph_6 (trikline Modifikation), dessen Struktur von DRÄGER und ROSS⁷¹⁾ bestimmt wurde.

a) Monoklin, Gitterkonstanten:

Pb_2Ph_6 : $a = 1716(1)$, $b = 941.0(2)$, $c = 2160(2) \text{ pm}$
 $\beta = 116.8(2)^\circ$

Sn_2Ph_6 : $a = 1723.8(3)$, $b = 937.9(2)$, $c = 2147.2(3) \text{ pm}$
 $\beta = 117.33(9)^\circ$

Tabelle 26: Röntgenographisch ermittelte Kristalldaten

Verbindung	Raum- gruppe	a/pm	b/pm	c/pm	α /Grad	β /Grad	γ /Grad	$V \times 10^{-6}$ /pm ³	T/°C	Dichte ^{a)} /g·cm ⁻³	Z
Ph ₃ Pb-SnPh ₃	P2 ₁ /n	1711.2(3)	937.1(2)	2075.4(6)	90.	111.39(2)	90.	3072	-40 ^{b)}	1.70 (1.74)	4
		1716.9(3)	939.5(2)	2062.4(9)	90.	111.02(4)	90.	3105	+20	1.69	
Ph ₃ Pb-GePh ₃	PT	874.2(1)	976.2(1)	1071.3(2)	96.51(1)	111.03(1)	112.72(1)	753	-50 ^{b)}	1.64 (1.62)	1
		879.8(3)	977.7(3)	1075.4(3)	96.63(4)	110.94(4)	112.82(4)	761	+20	1.62	
Pb ₂ Ph ₆ ·Si ₂ Ph ₆	PT	907.9(1)	1083.2(2)	1565.7(3)	79.91(1)	86.77(2)	85.28(1)	1510	+20	1.54 (1.57)	1
Pb ₂ Ph ₃ (p-Tol) ₃	P1	969.8(4)	1106.8(4)	1639.2(7)	80.97(3)	83.07(3)	85.60(3)	1722	-40	1.77 (1.74)	2
Pb ₂ (c-Hex) ₆	R3 ^{c)}	981.4(9)	= a	3271(4)	90.	90.	120.	2728	-125 ^{b)}	1.67 (1.62)	3 ^{c)}
		1003(2)	= a	3270(9)	90.	90.	120.	2850	+25	1.60	
Pb ₃ (c-Hex) ₈	PT	1072.7(7)	1274.7(7)	1980(1)	77.69(5)	81.17(7)	72.13(5)	2507	-120 ^{b)}	1.71 (1.67)	2
		1079.3(8)	1281.3(6)	1986.6(9)	77.98(4)	81.25(6)	72.44(6)	2550	-80	1.68	
2Ph ₅ Ph ₁₂	P3 ^{c)}	1974.5(5)	= a	2707.5(5)	90.	90.	120.	9142	-80 ^{b)}	1.83 (1.90)	2
Pb ₂ Ph ₆ ·3CS ₂	d)	1343(9)	1954(3)	3400(5)	90.	90.	90.	8925	-160	1.87	2

a) Bei angegebener Temperatur röntgenographisch bestimmt, Werte in Klammern bei 20°C nach Schwebemethode in K₂HgJ₄-Lösung gemessen.

b) Meßtemperatur bei Bestimmung der Intensitätsdaten.

c) Elementarzelle in hexagonaler Aufstellung.

d) Vermutlich orthorhombische Tieftemperaturmodifikation.

5.2. Auswertung der Intensitätsdaten

Reflexe, deren Intensitäten I nach der Zählstatistik kleiner als $2\sigma(I)$ waren, wurden als unmeßbar schwach gekennzeichnet und ebenso wie die systematisch ausgelöschten bei den späteren "least-squares" -Verfeinerungen nicht berücksichtigt. Trat im Verlauf der Messung bei den Standardreflexen ein merklicher Intensitätsverlust auf, erfolgte eine entsprechende Korrektur des Datensatzes, der schließlich noch um Lorentz- und Polarisationsfaktor korrigiert wurde. Die statistischen Tests auf ein Symmetriezentrum lieferten in drei von sieben Fällen irreführende Aussagen, sowohl bei positivem als auch bei negativem Ergebnis^{a)}. Ihre Aussagekraft ist offensichtlich gering bei schweratomhaltigen Strukturen mit sehr unregelmäßiger Elektronenverteilung in der Elementarzelle.

Absolutierte $|F|^2$ -Werte wurden nach der Wilson-Statistik erhalten. Die Positionen der Metallatome ergaben sich in allen Fällen aus direkten Methoden und aus der zugespitzten Patterson-Synthese. Zur Bestimmung der C-Atomlagen erwies sich die gewichtete Differenz-Fourier-Synthese¹⁰⁸⁾ als geeignet. Bei der normalen Differenz-Fourier-Synthese traten bevorzugt scheinbare Maxima^{b)} der Elektronendichte nahe den Schweratompositionen auf. Die Fourier-Synthese selbst liefert für Pb-haltige Strukturen praktisch keine Lageparameter von C-Atomen.

Die Verfeinerung der Strukturparameter erfolgte nach dem "least-squares"-Verfahren (Vollmatrix), in den letzten Zyklen mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Metallatome. Das C₆-Gerüst von Ph- und p-Tol-Gruppen wurde als starres regelmäßiges Sechseck der Kantenlänge 139.5 pm verfeinert, aber mit variablen isotropen Temperaturfaktoren für alle C-Atome. Zur Gewichtssetzung diente die Funktion

$$w = 1 / (\sigma^2(F) + g|F|^2),$$

g wurde variiert, um die Varianzschwankungen in allen Winkel-

a) $\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_3$ und $\text{Pb}_2\text{Ph}_6 \cdot \text{Si}_2\text{Ph}_6$ (E-Tests: azentrisch) ließen sich nur als zentrische Strukturen gut verfeinern, $2\text{Pb}_5\text{Ph}_{12} \cdot \text{Pb}_2\text{Ph}_6 \cdot 3\text{CS}_2$ (E-Test: zentrisch) ist eindeutig azentrisch.

b) Abbrucheffekte bei der Fourier-Reihe.

und Intensitätsbereichen zu minimieren. Das Maß der Übereinstimmung zwischen gemessenen (F_o) und berechneten Strukturfaktoren (F_c) wird durch folgende R-Werte angegeben:

$$R = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|}, \quad R_w = \left(\frac{\sum_w (|F_o| - |F_c|)^2}{\sum_w |F_o|^2} \right)^{1/2}.$$

Tabellen der F_o - und F_c -Werte sind in einem eigenen Band zusammengefaßt und im Sekretariat des Instituts für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Universität Mainz deponiert. Tabelle 27 enthält die Programme, mit denen die Strukturen auf der HB 66/80 - Rechenanlage der Universität Mainz gelöst und ausgewertet wurden. Tabelle 28 faßt die wesentlichen Informationen über Korrektur und Auswertung der Intensitätsdaten zusammen. Auf spezielle Probleme bei der Bestimmung und Verfeinerung der Atomparameter bei den einzelnen Verbindungen gehen die Kapitel 5.2.1 bis 5.2.7 ein.

Tabelle 27: Programme zur Bestimmung und Auswertung der Strukturparameter

Programm	Verwendung	Literatur
CORINC	Korrektur der Rohintensitäten	106)
MULTAN-78	Statistische Tests auf Symmetriezentrum, Phasenbestimmung, Fouriersynthese mit Bestimmung der höchsten Maxima der Elektronendichte (Schweratomlagen)	107)
SHELX-76	Absorptionskorrektur und Absolutierung der Intensitätswerte, Patterson-, Fourier- und Differenz-Fourier-Synthese, Least-Squares-Verfeinerung der Atomparameter ^{a)}	108)
ORFFE	Analyse der intra- und intermolekularen Geometrie	109)
GEOM-78	Analyse der intra- und intermolekularen Geometrie	110)
PLUTO-78	Zeichnungen von Molekül- und Kristallstrukturen	110)

a) Streufaktoren¹¹⁸⁾ und Dispersionskorrektur¹¹⁹⁾ nach CROMER et al.

Tabelle 18: Überblick über die erhaltenen Intensitätsdaten

Verbindung	Meßbereich bis $\sin \theta \cdot \lambda^{-1} / \text{pm}^{-1}$	Intensitäts- verlust während der Messung	Intensitäts- korrektur ^{a)}	Absorptions- korrektur mit μ / cm^{-1}	Unabhängige Reflexe	Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	Verfeinerte Parameter	Reflexe pro Parameter	R	R_w
$\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$	0.0059	7	A	60.18	5582	3445	92	34	0.061	0.065
$\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_3$	0.0070	0	b)	63.63	4383	3633	91	40	0.053	0.057
$\text{Pb}_2\text{Ph}_6 \cdot \text{Si}_2\text{Ph}_6$	0.0062	10	A	keine	5920	5318	91	58	0.068	0.072
$\text{Pb}_2\text{Ph}_3(\text{p-Tol})_3$	0.0059	19	A	keine	6051	1596	190	8	0.155	0.163
$\text{Pb}_2(\text{c-Hex})_6$	0.0059	0	keine	89.06	1077	991	52	19	0.044	0.046
$\text{Ph}_3(\text{c-Hex})_8$	0.0036 ^{c)}	30	b)	96.14	2186	1728	220	8	0.111	0.111
$2\text{Pb}_5\text{Ph}_{12} \cdot$ $\text{Pb}_2\text{Ph}_6 \cdot \text{NCS}_2$	0.0059	0	keine	106.27	10767	4524	273	17	0.136	0.146

a) A: mit Least-Squares-Gerade der Standardreflexe, D: Direktanpassung an Intensitätsverlauf der Standardreflexe.

b) Unregelmäßiger Intensitätsverlauf bei zeitweisem Ausfall der Kühlanlage.

c) Messung bis $\theta = 15^\circ$. Der Datensatz einer anschließenden Messung bis 23° erwies sich als unbrauchbar, weil der Kristall durch mehrfachen Ausfall der Kühlanlage zu stark geschädigt war.

5.2.1. Triphenylplumbyl-triphenylstannan

Die asymmetrische Einheit der $\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$ -Struktur besteht aus zwei unabhängigen R_3M -Gruppierungen, Pb- und Sn-Atom jedes Moleküls sind durch ein Inversionszentrum auf der Bindungsachse scheinbar symmetrieäquivalent. Dies läßt sich durch die Annahme einer wechselnd parallelen und antiparallelen Anordnung des Pb-Sn-Bindungsvektors zu einem vorgegebenen Bezugsmolekül erklären ($\text{Pb}+\text{Sn}$, $\text{Sn}+\text{Pb}$). Die Verteilung der beiden Orientierungsmöglichkeiten ist wahrscheinlich statistisch.

Durch Halbieren der M-M-Bindungslänge von Pb_2Ph_6 ³⁶⁾ und Sn_2Ph_6 ¹¹¹⁾ erhält man als kovalente Radien für Sn 138 pm und für Pb 142 pm, die Differenz beträgt also lediglich 4 pm oder 3%. Daraus kann man ableiten, daß der Raumbedarf der $\text{Ph}_3\text{Pb-}$ und der $\text{Ph}_3\text{Sn-}$ Gruppierung fast gleich und das $\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$ -Molekül in seinem geometrischen Aufbau tatsächlich in guter Näherung zentrosymmetrisch ist.

Für die ersten zwei Verfeinerungszyklen wurden die beiden unabhängigen Punktlagen jeweils mit einem Sn- und einem Pb-Atom besetzt, durch die Inversionszentren ergaben sich also eine $\text{Pb-Pb}'$ und eine $\text{Sn-Sn}'$ -Gruppierung (beide ca. 280 pm Bindungslänge). Der verfeinerte isotrope Temperaturparameter für Pb ($U = 0.049$) war deutlich größer als für Sn ($U = 0.015$), d.h. die Elektronendichte an den Schweratompositionen ist für Pb zu niedrig und für Sn zu hoch. Eine anschließende gewichtete Differenz-Fourier-Synthese lieferte alle 36 unabhängigen C-Atom-Positionen. Bei weiterer isotroper Verfeinerung dieses vereinfachten Modells einer $\text{Pb}_2\text{Ph}_6 \cdot \text{Sn}_2\text{Ph}_6$ -Mischphase^{a)} konvergierte der konventionelle R-Wert gegen 0.16.

Zur rechnerischen Behandlung von "zentrosymmetrischen" $\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$ -Molekeln erwies sich nach verschiedenen Versuchen folgendes Verfahren als geeignet:

Für jedes unabhängige Molekül (Molekül 1 und Molekül 2) wurde ein Pb- und ein Sn-Atom mit festem Besetzungsfaktor 0.5 eingegeben, und deren Lage- und Temperaturparameter als identische freie Variablen verfeinert, d.h. $x(\text{Pb1}) = x(\text{Sn1})$,

a) Bereits die ²⁰⁷Pb- und ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren (Kapitel 4.3.3) mit Pb-Sn-Kopplungssatelliten beweisen das Vorliegen von Molekülen mit Pb-Sn-Bindung.

$x(\text{Pb2}) = x(\text{Sn2})$ usw. Die Phenylgruppen konnten wie üblich verfeinert werden, also mit Besetzungsfaktor 1.0 und einfacher Eingabe jedes unabhängigen C-Atoms.

Mit dieser Eingabe konvergierte der R-Wert gegen 0.13, nach Absorptionskorrektur, anisotroper Verfeinerung der Metallatome und Anpassung der Gewichtssetzung lag er schließlich bei 0.06.

Aus Dichte und ^{207}Pb -NMR-Spektrum (vgl. Kapitel 3.4.6.1) ergibt sich ein erhöhter Pb-Gehalt der Kristalle, d.h. einzelne $\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$ -Moleküle sind durch $\text{Ph}_3\text{Pb-PbPh}_3$ ersetzt. Zur röntgenographischen Überprüfung dieses Befundes wurde der Pb-Besetzungsfaktor im Bereich 0.50 bis 0.70 in Schritten von 0.05 erhöht, der Sn-Besetzungsfaktor entsprechend gesenkt (Summe = 1.00) und in vier Zyklen bis zur Konvergenz der Parameter verfeinert. Das Minimum von R (0.0603) und R_w (0.0645) stellte sich bei einem Pb-Besetzungsfaktor von 0.60 ein (bei 0.50: $R = 0.0605$, $R_w = 0.0648$). Die Änderung der Lageparameter war unbedeutend.

5.2.2. Triphenylplumbyl-Triphenylgerman

Auch bei $\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_3$ liegt eine abwechselnde Anordnung paralleler und antiparalleler Pb-Ge-Bindungsvektoren vor. Im Gegensatz zu $\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$ haben die Pb- und Ge-Atome nicht die gleichen Lageparameter. Die beiden azentrischen Moleküle werden durch das Inversionszentrum (Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 1$)^{a)} in verschränkte Positionen gemäß Abbildung 19 überführt.

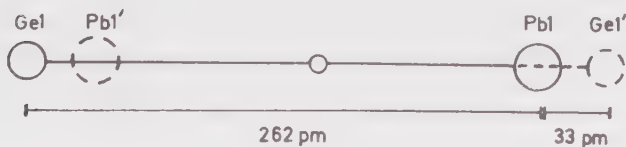


Abbildung 19: Pb-Ge-Gerüst von $\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_3$, zwei symmetrieäquivalente antiparallel angeordnete Moleküle, in die gleiche Punktlage projiziert

a) Für das isostrukturelle Ge_2Ph_6 wird die Raumgruppe $P1$ angegeben, d.h. auch dort ist das Molekül azentrisch.

Diese Anordnung der Moleküle wurde bei der anfänglichen Verfeinerung in der Raumgruppe $P\bar{1}$ erkennbar; denn der isotrope Temperaturparameter des Pb-Atoms ($U = 0.055$) wurde sehr viel größer als der des leichteren Ge-Atoms ($U = 0.003$). Ferner betrug der Pb-Ge-Abstand lediglich 245 pm, die Summe der kovalenten Radien von Pb (142 pm) und Ge (122 pm)^{a)} ergibt jedoch 264 pm.

Nach Übergang zu Raumgruppe $P\bar{1}$ und Eingabe eines vollständigen Moleküls mit festem Besetzungsfaktor 0.5 für alle Atome ergaben sich realistische Bindungslängen und Temperaturparameter. Aufgrund des (rechnerisch) geringen Abstandes der beiden azentrischen Teilstrukturen (siehe Abbildung 19) traten jedoch beim Verfeinern stets Korrelationen zwischen pseudo-symmetrieäquivalenten Atomen auf, was zu einer leichten Verfälschung der Lageparameter führte (vgl. Kapitel 5.3.2).

5.2.3. Mischphase Hexaphenyldiplumban-Hexaphenyldisilan

Aus der zugespitzten Patterson-Synthese ergaben sich drei hohe Maxima, ein Pb-Pb-Bindungsvektor (Länge 285 pm) und zwei intermolekulare Pb-Si-Vektoren. Ein Si-Si-Bindungsvektor wurde nicht zugeordnet, da sich das entsprechende Maximum nicht von den Pb-C-Vektoren abhebt.

Einsetzen der beiden Metallatome (Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 1 \times \text{Pb}_2\text{Ph}_6 \cdot \text{Si}_2\text{Ph}_6$, Symmetriezentren auf M-M-Bindungen) ergab nach zwei Verfeinerungszyklen und anschließender gewichteter Differenz-Fourier-Synthese alle C-Atomlagen. Auffallend war jedoch der große Bindungsabstand der Si-Atome von 251 pm^{b)} und ihre isotropen Temperaturparameter ($U = 0.006$), die wesentlich kleiner waren als bei den schwereren Pb-Atomen ($U = 0.021$). Da der vermessene Kristall bei nachträglich angefertigten Weissenberg-Aufnahmen eine leichte Aufspaltung der Reflexe zeigte, wurde dies zuerst auf eine Störung im Kristallbau zurückgeführt.

a) Berechnet aus dem Ge-Ge-Abstand in Ge_2Ph_6 ⁷¹⁾.

b) Die bisher gemessenen Si-Si-Bindungslängen liegen im Bereich 231-241 pm¹¹²⁾.

Die Intensitätsdaten eines neuen Kristalls (ohne Reflexaufspaltung bei den Filmaufnahmen) ergaben jedoch die gleichen Atomparameter (Abweichung maximal 3σ), wenn in beiden Fällen bis zu einer Parameteränderung von $<0.01\sigma$ im letzten Zyklus verfeinert wurde. Eine Erklärung für die übergroße Si-Si-Bindungslänge und die sehr kleinen Temperaturparameter (Hinweis auf erhöhte Elektronendichte bei den Si-Atomlagen) liefert die Annahme, daß im Kristallgitter auch die Si_2Ph_6 -Positionen zum Teil mit Pb_2Ph_6 besetzt sind. Dadurch ist das mittlere Maximum der Elektronendichte etwas weiter vom Molekülzentrum entfernt als bei reinem Si_2Ph_6 . Erhärtet wird diese Vermutung durch die gemessene Dichte (vgl. Tabelle 26, Kapitel 5.1), die signifikant höher ist als aus Gitterkonstanten und Molekulargewicht berechnet. Vor kurzem¹⁰⁴⁾ wurde eine triklin Modifikation des Sn_2Ph_6 gefunden, die mit der $\text{Pb}_2\text{Ph}_6 \cdot \text{Si}_2\text{Ph}_6$ -Mischphase isostrukturell ist. Dort sind beide Gitterpositionen mit Sn_2Ph_6 besetzt, dessen Molekülgeometrie in guter Näherung mit Pb_2Ph_6 übereinstimmt (vgl. Kapitel 5.2.1). Eine entsprechende Besetzung mit zwei Pb_2Ph_6 -Molekülen sollte also durchaus möglich sein. Der vermessene Kristall hatte eine nach der Schwebemethode ermittelte Dichte von 1.573 g/cm^3 . Daraus errechnet sich bei einem Zellvolumen von $1510 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ eine Zusammensetzung aus 55% Pb_2Ph_6 und 45% Si_2Ph_6 . Etwa jedes zehnte Si_2Ph_6 -Molekül ist also durch ein Pb_2Ph_6 -Molekül ersetzt.

5.2.4. Triphenyl-tri-p-tolyldiplumban

Wegen des schlechten Kristallisationsvermögens der Substanz konnte nur ein relativ kleiner Kristall vermessen werden. Für 190 zu verfeinernde Parameter standen lediglich 1596 von Null verschiedene $|F|^2$ -Werte zur Verfügung. Die statistischen Tests wiesen auf eine azentrische Struktur hin, so daß nach Eingabe der 4 Pb-Atompositionen ($Z = 2$) zunächst Lösungsversuche in der Raumgruppe $P1$ unternommen wurden. Eine gewichtete Differenz-Fourier-Synthese lieferte nur einen Teil der C-Atomlagen. Anschließend Verfeinerungsversuche ergaben wegen Korrelationen, besonders zwischen den Parametern der Pb-Atome innerhalb eines Moleküls, stark ver-

fälschte Bindungslängen. Beispielsweise verkürzte sich der Pb-Pb-Bindungsabstand von 280 auf 260 pm.

Wegen der offensichtlichen Pseudo-Zentrosymmetrie fanden weitere Verfeinerungsversuche in der Raumgruppe $P\bar{1}$ statt. Dazu wurden die Zentren (Mittelpunkte der Pb-Pb-Bindungen) der Molekülfragmente rechnerisch in die Positionen (0, 0, 0) und (0, 1/2, 1/2) überführt. Drei gewichtete Differenz-Fourier-Synthesen mit jeweils zwei vorausgegangenen Verfeinerungszyklen lieferten nun fast alle Atomlagen der C_6 -Ringe. Drei C-Atompositionen wurden unter Annahme regelmäßiger Sechsecke geometrisch berechnet. Nach vier weiteren Verfeinerungszyklen lag R bei 0.159 und die Pb-Pb-Abstände bei 283 und 277 pm, wobei der letzte Wert etwas zu klein erscheint. Die Pb-C-Abstände streuten im Bereich 213 bis 255 pm, und der isotrope Temperaturparameter von Pb in Molekül 2 ($U = 0.15$) war für ein Schweratom viel zu groß. Die Suche der Methyl-C-Atome erfolgte wieder in der Raumgruppe $P1$ (azentrisch), wobei die Pb-Positionen aus der Patterson-Synthese eingesetzt wurden (vorgegebenes $U = 0.02$), da die zentrosymmetrisch verfeinerten Pb-Parameter offensichtlich verfälscht waren. Die anisotropen Temperaturparameter der Pb-Atome wurden nun als "freie Variablen"¹⁰⁸⁾ verfeinert und - da ohnehin stark korreliert - für beide Schweratome eines Moleküls identisch gesetzt. Dadurch ließ sich die anfangs beobachtete, physikalisch unsinnige Verkürzung der Pb-Pb-Abstände vermeiden. Ein Dämpfungsfaktor¹⁰⁸⁾ verminderte zusätzlich eine Verfälschung korrelierter Parameter. Nach drei Differenz-Fourier-Synthesen mit je vier vorausgegangenen Verfeinerungszyklen konnten drei Methyl-C-Atome pro Molekül zugeordnet werden. Allerdings erschienen bei allen C_6 -Ringen in para-Stellung Fourier-Maxima mit vergleichbaren Höhen und vergleichbaren Abständen zum aromatischen Kern, was wegen der Pseudo-Zentrosymmetrie des Molekülgerüsts zu erwarten war. Als Auswahlkriterien wurden (nach vier Verfeinerungszyklen) Standardabweichungen der Lageparameter, Temperaturparameter (möglichst zwischen 0.05 und 0.1) und C-CH₃-Abstand (möglichst nahe bei 152 pm) herangezogen. Geometrische Berechnungen unter der Annahme, daß bei den wahren CH₃-Positionen hinreichend große Lücken im

Kristallgitter vorliegen, lieferten keine eindeutigen Ergebnisse, dazu waren die bereits gefundenen Atomlagen zu ungenau.

Für die Annahme von drei Methylgruppen pro Molekül spricht die gute Übereinstimmung von gemessener und röntgenographisch ermittelter Dichte (Tabelle 29, Kapitel 5.1, röntgenographische Dichte wegen Tieftemperaturmessung etwas höher). Beide unabhängigen Moleküle der Elementarzelle haben danach die wahrscheinliche, jedoch nicht völlig gesicherte Substituentenverteilung $\text{Ph}(\text{p-Tol})_2\text{Pb-PbPh}_2(\text{p-Tol})$.

Weil die Pb-C-Bindungslängen immer noch im Bereich 200 bis 248 pm streuten, wurden für die letzten acht Verfeinerungszyklen Abstände von $223(\pm 1)$ pm vorgegeben und dadurch allerdings in Kauf genommen, daß nun die C-CH₃-Abstände zwischen den Extremwerten 108 und 213 pm lagen. Bei Molekül 2 blieben die Pb-Temperaturparameter weiterhin sehr groß. Eine mögliche Ursache wäre eine Fehlordnung, durch die das Molekül mit zwei etwas unterschiedlichen Orientierungen des Pb₂-Gerüsts auftreten kann. Jedoch lieferten Verfeinerungsversuche geeigneter Fourier-Maxima keine sinnvollen Ergebnisse^{a)}.

Die Verfeinerung endete mit $R = 0.157$ und recht ungenauen C-Atomparametern (Standardabweichungen der Lageparameter 5 bis 18 pm). Grund dafür ist die geringe Zahl verwertbarer Reflexe, die Pseudo-Zentrosymmetrie der Struktur und entweder eine Fehlordnung von Molekül 2 oder eine Störung im Bau des vermessenen Kristalls. Auch war eine Absorptionskorrektur der Reflexintensitäten nicht möglich, da es sich um ein Kristallfragment handelte, für dessen Bruchflächen keine befriedigenden Indizierungen gefunden wurden.

a) Wie in Kapitel 5.2 erwähnt treten in Schweratomnähe zahlreiche Maxima auf, die jedoch meist auf Reihenabbruch zurückzuführen sind, auch wenn sie zufällig realistische Pb-Pb-Abstände von ca. 285 pm aufweisen.

5.2.5. Hexa-c-hexyldiplumban

Die gemessenen Gitterkonstanten wiesen auf eine rhomboedrische Elementarzelle hin. Zur Lösung und Verfeinerung der Struktur wurde die hexagonale Aufstellung gewählt. In der Raumgruppe $R\bar{3}$ konvergierte der konventionelle R-Wert gegen 0.071 (isotrope Temperaturparameter), der Pb-C-Bindungsabstand erschien mit 231 pm zu groß, die C-C-Abstände nahmen zum Teil unsinnig kleine Werte bis herab zu 122 pm an.

Verfeinerung in der Raumgruppe $R3$ (azentrisch) führte zu besseren Ergebnissen ($R = 0.044$, Pb-C-Abstände 226 und 228 pm, kleinster C-C-Abstand 133 pm), jedoch wurden zwischen einigen Parametern des näherungsweise zentrosymmetrischen Moleküls Korrelationen erkennbar, besonders zwischen den Temperaturparametern der Pb-Atome. Daraus ergaben sich Verfälschungen der Atomlagen, die anfangs zu unsinnigen Bindungslängen führten. Durch Verfeinerung der isotropen Temperaturparameter von Pb1 und Pb2 als identische freie Variablen konnten diese Schwierigkeiten weitgehend beseitigt werden. Versuchsweise Einführung anisotroper Temperaturparameter^{a)} für die Pb-Atome ergab keine verbesserte Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Strukturfaktoren. Vermutlich hängt dies mit der speziellen Lage von Pb1 und Pb2 auf einer 3-zähligen Drehachse zusammen^{a)}.

a) Hier gilt $U_{11} = U_{22} = 2U_{12}$, $U_{13} = U_{23} = 0$, U_{33} ist eine unabhängige Variable¹¹⁶⁾.

5.2.6. Octa-c-hexyltriplumban

Die Intensitätsdaten wurden in zwei Teilmessungen gewonnen. Die erste enthält alle Reflexe im Bereich $\theta = 1$ bis 15° ($\sin\theta/\lambda = 0.0036 \text{ pm}^{-1}$), die zweite von 15 bis 23° (0.0051 pm^{-1}). Wie befürchtet, machte sich die mangelhafte Langzeitstabilität der Kühlanlage bei der zweiten Teilmessung durch einen mehrstündigen Ausfall bemerkbar. Danach begann sich die hellrote Farbe des Kristalls zu verdunkeln, am Ende der Messung war er von abgeschiedenem metallischem Pb geschwärzt. Entsprechend dem unregelmäßigen steigenden und fallenden Intensitätsverlauf der Kontrollreflexe wurden alle Meßreflexe des zweiten Datensatzes rechnerisch korrigiert. Im Verlauf der Auswertung erwies es sich jedoch als sinnvoll, nur die Daten der ersten Teilmessung zu verwenden, wobei R gegen 0.11 konvergierte. Unter Einschluß der Daten im Winkelbereich $\theta = 15$ bis 23° endete die Verfeinerung bei $R = 0.14$. Zur Bestimmung und Verfeinerung von 220 Parametern verblieben lediglich 1728 unabhängige, von Null verschiedene $|F|^2$ -Werte. Nach Eingabe der drei Pb-Atomlagen ließen sich mit zwei aufeinanderfolgenden Differenz-Fourier-Synthesen (gewichtet) die C-Atome von fünf der acht c-Hex-Gruppen lokalisieren. Da im gleichen Lage- und Höhenbereich zahlreiche Fourier-Maxima auftraten, die durch Reihenabbruch zustande kamen, war die Zuordnung der restlichen C-Atome problematisch. Nach jeweils zwei Verfeinerungszyklen erfolgten weitere Differenz-Fourier-Synthesen. Die gefundenen Maxima wurden nur dann neuen Atomlagen zugeordnet, wenn sich mit bereits gesicherten Atomen sowohl Abstände als auch Winkel in einer realistischen Größenordnung ergaben (C-C-Abstand: $135\text{--}165 \text{ pm}$, Bindungswinkel $100\text{--}120^\circ$). Zur Suche der letzten fehlenden Atome wurden auch die sonst ignorierten Reflexe mit der Kennzeichnung "unmeßbar schwach" verwendet, ihre Intensitäten erhielten dabei den Betrag $2\sigma(I)$. Insgesamt waren 22 Verfeinerungszyklen und 11 Differenz-Fourier-Synthesen notwendig, um alle C-Atome zu lokalisieren. Es folgten weitere 14 Zyklen bis zur Konvergenz von g (Koeffizient der Gewichtssetzung, vgl. Kapitel 5.2) und R . Dabei wanderten anfangs mehrere Atome der drei zuletzt gefundenen c-Hex-Gruppen in Positionen, die unsinnige Bindungs-

längen ergaben. Das Programm SHELX-76¹⁰⁸⁾ bietet die Möglichkeit der Verfeinerung mit vorgegebenen Atomabständen, deren Schwankungsbreite durch Eingabe der Standardabweichung wählbar ist. Davon wurde bei den betreffenden c-Hex-Gruppen Gebrauch gemacht. Die C-C-Abstände erhielten die Länge 152(±3) pm, die Pb-C-Abstände 225(±4) pm. Dies entspricht den Mittelwerten, die aus den Parametern der übrigen fünf c-Hex-Gruppen nach dem vorausgegangenen Verfeinerungszyklus bestimmt wurden.

5.2.7. Mischphase $2\text{Pb}_5\text{Ph}_{12} \cdot \text{Pb}_2\text{Ph}_6 \cdot 3\text{CS}_2$

Bei der Vermessung der Reflexe fiel auf, daß sich die Streuintensität überwiegend in den reziproken Gitterschichten mit geradzahligem l konzentrierte. Während hier 51 % der Reflexe eine Intensität $I > 2\sigma(I)$ besaßen, waren es bei ungeradem l lediglich 31 %. Nach der Bestimmung der Schweratompositionen wurde erkennbar, daß die Mischphase eine Überstruktur ausbildet, bei der eine Translation um $Z = 0.5$ stets wieder zu fast identischen Gitterpunkten führt.

Die Lösung der Struktur erfolgte in der Raumgruppe P3. Jede Halbzelle ($Z = 0.0$ bis 0.5 und 0.5 bis 1.0) enthält zwei tetraedrische Pb_5 -Gruppierungen, bei denen jeweils Zentralatom und eine Spitze auf der 3-zähligen Drehachse liegen. Dazu kommt eine Pb_2 -Gruppierung, ebenfalls mit beiden Pb-Atomen auf einer 3-zähligen Drehachse.

Wie bei einer schweratomreichen Struktur zu erwarten³⁶⁾, gestaltete sich die Suche der 120 unabhängigen Phenyl-C-Atome^{a)} problematisch. Eine gewichtete Differenz-Fourier-Synthese mit dem unverfeinerten Schweratomgerüst (isotropes $U = 0.02$) lieferte zahlreiche Maxima der Elektronendichte, von denen jedoch lediglich 15 aufgrund ihrer geometrischen Lagen zugeordnet werden konnten. Es handelte sich durchweg um C-Atome mit direkter Pb-Bindung. Die ersten Verfeinerungsversuche führten zum "Zerfließen" der Struktur, weil starke Korrelationen vorlagen, einerseits zwischen den Parametern der Atome

a) Vier unabhängige Ph-Gruppen an jedem der vier Pb_5 -Tetraeder, zwei an jeder der beiden Pb_2 -Gruppierungen.

mit gegenseitigem Abstand $\Delta Z = 0.5$, andererseits zwischen jeweils zwei Pb_5 -Tetraedern, die über ein Pseudo-Symmetriezentrum verknüpft sind. Eine merkliche Verbesserung ließ sich durch folgende Maßnahmen erzielen:

- I) Für die Pb-Pb- und Pb-C-Bindungsabstände wurden 288 und 220 pm vorgegeben, anfangs als feste Werte, die in den letzten Zyklen schließlich als eine freie Variable pro Bindungstyp verfeinert wurden.
- II) Die Temperaturparameter vergleichbarer Gruppen von Pb-Atomen (Tetraeder-Zentren, Tetraeder-Spitzen auf 3-zähligen Achsen und Pb-Atome der Pb_2 -Gruppierungen) wurden als identische freie Variablen verfeinert, anfangs isotrop, in den letzten Zyklen anisotrop. Die vier unabhängigen Tetraeder-Pb-Atome ohne spezielle Lagen erhielten individuelle Temperaturparameter.

Von der Einführung eines Dämpfungsfaktors wurde abgesehen, weil dadurch der beträchtliche Rechenzeitbedarf^{a)} weiter angestiegen wäre.

Nach zwei Verfeinerungszyklen ergaben nun Differenz-Fourier-Synthesen alle 20 C-Atome mit direkter Pb-Bindung. Sechs Ph-Gruppen wurden komplett gefunden, drei weitere anhand von jeweils drei zugeordneten Fourier-Maxima unter Annahme regelmäßiger Sechsecke rechnerisch eingeführt. Nach vier neuen Verfeinerungszyklen konnten lediglich sechs zusätzliche Atomlagen festgelegt werden.

Daraufhin wurden acht Teilbezirke der Elementarzelle errechnet, die jeweils den möglichen Lagebereich von mindestens einer der fehlenden Ph-Gruppen umfaßten. Für jeden dieser Bezirke wurde eine separate Differenz-Fourier-Liste ausgegeben. Vorteil dieses Verfahrens war eine Verbesserung der Übersichtlichkeit bei der Abbildung der Fourier-Maxima (Drucker-Plot) und eine "Ausblendung" der meisten Reihenabbruch-Maxima in Schweratomnähe. Dadurch wurden die C-Atome der sieben letzten Ph-Gruppen an den Pb_5 -Tetraedern teils komplett gefunden, teils konnten sie wie oben be-

a) Ein Verfeinerungszyklus mit komplettem Parametersatz benötigte fast eine Stunde Kernspeicherzeit der Rechanlage HB 66/80.

schrieben rechnerisch eingeführt werden. Auch die Ph-Gruppen der Pb_2Ph_6 -Moleküle wurden versuchsweise rechnerisch festgelegt, jedoch wanderten sie beim Verfeinern in unsinnige Positionen (z.B. gegenseitige "Durchdringung" symmetrie-äquivalenter Ph-Gruppen). Weil gleichzeitig die Temperaturparameter der Diplumban-Pb-Atome außergewöhnlich große Werte annahmen, ist zu vermuten, daß diese Moleküle im Kristall eine gewisse Bewegungsfreiheit besitzen. Damit könnte auch ein Rotationsfreiheitsgrad um die Pb-Pb-Achse verbunden sein, so daß keine eindeutigen Ph-Positionen existieren.

Eine weitere Differenz-Fourier-Synthese ergab in jeder Halbzelle eine unabhängige, linear angeordnete Dreiergruppe von Maxima. Das zentrale Maximum zeigte eine ähnliche Höhe (Elektronendichte) wie die bereits zugeordneten C-Atome, die beiden äußeren waren deutlich höher. Diesen Peak-Gruppen wurden CS_2 -Moleküle zugeordnet. Ihre C-S-Abstände um 155 pm stimmen recht gut mit den Werten überein, die bei reinem CS_2 röntgenographisch ermittelt wurden (156 pm bei -125°C)¹⁷⁵⁾.

Durch die 3-zähligen Drehachsen ergeben sich insgesamt sechs CS_2 -Moleküle pro Elementarzelle.

Der tatsächliche Gehalt an Kristalllösungsmittel dürfte mindestens doppelt so groß sein; denn die röntgenographische Dichte für den Zellinhalt $4\text{Pb}_5\text{Ph}_{12} + 2\text{Pb}_2\text{Ph}_6 + 6\text{CS}_2$ beträgt lediglich 1.83 g/cm^3 bei -80°C . Nach der Schwebemethode gemessen wurden jedoch 1.90 g/cm^3 bei $+20^\circ\text{C}$, also trotz höherer Temperatur eine deutlich größere Dichte. Für 12 CS_2 -Moleküle pro Elementarzelle ergibt sich eine röntgenographische Dichte von 1.91 g/cm^3 , für 18 Moleküle 1.99 g/cm^3 (jeweils bei -80°C)^{a)}. Thermogravimetrische Untersuchungen (Kapitel 3.4.6.7) ermöglichten keine genaue Bestimmung des Gehaltes an Kristalllösungsmittel, da parallel zur CS_2 -Abgabe thermische Zersetzung des Pentaplumbans eintrat. Weitere Fourier-Maxima, die CS_2 -Molekülen zugeordnet werden konnten, fanden sich nicht. Man muß daher annehmen, daß die fehlende Masse in der Elementarzelle nicht in definierten Positionen lokalisiert ist ("vagabundierendes" Kristalllösungsmittel).

a) Die orthorhombische Tieftemperaturmodifikation (vgl. Tabelle 26, Kapitel 5.1) dürfte, extrapoliert auf -80°C , das gleiche Zellvolumen besitzen, d.h. auch der Zellinhalt muß der gleiche sein.

Bis zur Konvergenz der Atomparameter (Änderung $< 1\sigma$) waren 12 weitere Verfeinerungszyklen notwendig. Dabei wurden für einige Ph-Gruppen die isotropen Temperaturparameter der C-Atome auf 0.08 fixiert, da sie sonst extrem große Werte angenommen hätten^{a)}. Der relativ hohe Endwert von R (0.136) ist auf eine leichte Verfälschung der Atomlagen durch die notwendigen Abstandsvorgaben zurückzuführen. Auch die Einschränkungen beim Anpassen der Temperaturparameter wirken sich hier aus, ebenso die Tatsache, daß ein Teil der leichten Atome (Ph-Gruppen an Pb_2Ph_6 , CS_2 ?) nicht lokalisiert werden konnte.

a) Sehr große U-Werte können physikalisch sinnvoll sein, z.B. aufgrund von Fehlordnung durch Rotationsfreiheitsgrade im Molekül. Sie ergaben jedoch bei der Rechenanlage HB 66/80 numerische Probleme ("exponent overflow").

5.3. Beschreibung der Molekül- und Kristallstrukturen

5.3.1. Triphenylplumbyl-triphenylstannan

Tabelle 29 enthält die Atomparameter von $\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$. Sie sind jeweils identisch für Pb1, Sn1 und Pb2, Sn2, bedingt durch die statistische Verteilung der Orientierung des Pb-Sn-Bindungsvektors (vgl. Kapitel 5.2.1). Die Pb- und Sn-Lagekoordinaten eines bestimmten Moleküls sind selbstverständlich nicht gleich, sondern über das Inversionszentrum symmetrieäquivalent.

Tabelle 29: Atomparameter von $\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$

	Atom	X	Y	Z	U
	Pb1	0.02661(4)	0.05905(8)	0.06734(4)	
	Sn1	0.02661(4)	0.05905(8)	0.06734(4)	
	Pb2	0.02798(4)	0.48316(7)	0.57378(4)	
	Sn2	0.02798(4)	0.48316(7)	0.57378(4)	
Ph11	C11	0.0661(7)	-0.1203(11)	0.1421(5)	0.079(5)
	C12	0.1447(7)	-0.1203(11)	0.1952(5)	0.067(4)
	C13	0.1694(7)	-0.2360(11)	0.2407(5)	0.066(4)
	C14	0.1155(7)	-0.3517(11)	0.2331(5)	0.073(5)
	C15	0.0369(7)	-0.3517(11)	0.1800(5)	0.079(5)
	C16	0.0122(7)	-0.2360(11)	0.1345(5)	0.067(4)
Ph12	C17	-0.0750(6)	0.1805(11)	0.0855(6)	0.055(4)
	C18	-0.1082(6)	0.1308(11)	0.1341(6)	0.082(5)
	C19	-0.1669(6)	0.2126(11)	0.1502(6)	0.094(6)
	C110	-0.1925(6)	0.3440(11)	0.1177(6)	0.084(5)
	C111	-0.1594(6)	0.3937(11)	0.0691(6)	0.085(5)
	C112	-0.1006(6)	0.3119(11)	0.0530(6)	0.074(5)
Ph13	C113	0.1294(5)	0.2102(10)	0.0803(5)	0.056(4)
	C114	0.1235(5)	0.3512(10)	0.0997(5)	0.063(4)
	C115	0.1833(5)	0.4470(10)	0.1062(5)	0.071(5)
	C116	0.2591(5)	0.4018(10)	0.0933(5)	0.068(4)
	C117	0.2650(5)	0.2608(10)	0.0733(5)	0.067(4)
	C118	0.2901(5)	0.1650(10)	0.0673(5)	0.068(4)
Ph21	C21	0.0551(5)	0.4094(10)	0.3804(5)	0.047(3)
	C22	0.0224(5)	0.3667(10)	0.3109(5)	0.060(4)
	C23	0.0725(5)	0.2917(10)	0.2820(5)	0.079(5)
	C24	0.1553(5)	0.2594(10)	0.3227(5)	0.076(5)
	C25	0.1980(5)	0.3022(10)	0.3923(5)	0.052(5)
	C26	0.1379(5)	0.3772(10)	0.4211(5)	0.068(4)
Ph22	C27	-0.0337(6)	0.7438(9)	0.3986(5)	0.055(4)
	C28	0.0035(6)	0.7914(9)	0.3524(5)	0.069(4)
	C29	0.0010(6)	0.9358(9)	0.3354(5)	0.100(7)
	C210	-0.0389(6)	1.0327(9)	0.3646(5)	0.100(6)
	C211	-0.0762(6)	0.9851(9)	0.4108(5)	0.093(6)
	C212	-0.0736(6)	0.8407(9)	0.4278(5)	0.067(4)
Ph23	C213	-0.1529(4)	0.4171(11)	0.3757(5)	0.045(3)
	C214	-0.1983(4)	0.4324(11)	0.3046(5)	0.069(4)
	C215	-0.2757(4)	0.3648(11)	0.2746(5)	0.034(5)
	C216	-0.3077(4)	0.2819(11)	0.3155(5)	0.072(5)
	C217	-0.2623(4)	0.2666(11)	0.3866(5)	0.073(5)
	C218	-0.1849(4)	0.3342(11)	0.4167(5)	0.056(4)

Tabelle 29 (Fortsetzung)

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pb1	0.0472(4)	0.0372(5)	0.0410(4)	-0.0016(3)	0.0157(3)	0.0001(3)
Sn1	0.0472(4)	0.0372(5)	0.0410(4)	-0.0016(3)	0.0157(3)	0.0001(3)
Pb2	0.0363(3)	0.0278(4)	0.0406(4)	0.0041(3)	0.0169(3)	0.0006(3)
Sn2	0.0363(3)	0.0278(4)	0.0406(4)	0.0041(3)	0.0169(3)	0.0006(3)

5.3.1.1. Molekülstrukturen von $\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$

Die asymmetrische Einheit der $\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$ -Struktur besteht aus zwei Halbmolekülen Ph_3M , wobei M ein Sn- oder Pb-Atom darstellen kann, die Besetzungswahrscheinlichkeit liegt jeweils bei 0.5. Durch die Symmetriezentren auf den Pb-Sn-Bindungen erhält man zwei vollständige Moleküle. Diese verdoppelte asymmetrische Einheit ist in Abbildung 20 wiedergegeben.

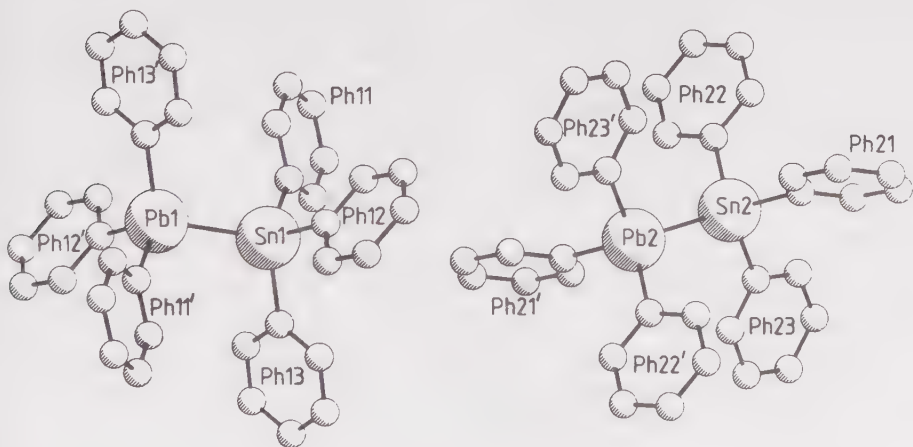


Abbildung 20: Die beiden unabhängigen zentrosymmetrischen Moleküle der $\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$ -Struktur (Die Bezeichnung "Sn" und "Pb" ist willkürlich und innerhalb eines Moleküls austauschbar)

Tabelle 30 enthält die Bindungsabstände und Bindungswinkel. Bei diesen Werten ist zu berücksichtigen, daß die Koordinaten der Metallatome eine Mittelung zwischen Pb- und Sn-Positionen darstellen, die in guter Näherung, aber nicht exakt identisch sind. Zusätzlich zur angegebenen Standardabweichung muß ein Fehler von etwa 2 pm (halbe Differenz der kovalenten Radien) einkalkuliert werden.

Tabelle 30: Bindungslängen und Bindungswinkel
mit Standardabweichungen^{a)}

Bindungslängen / pm		Bindungswinkel / Grad	
Pb1-Sn1	280.9(2)	Pb1-Sn1-C11	107.0(3)
Pb2-Sn2	284.8(2)	Pb1-Sn1-C17	112.1(3)
Pb1-C11	221(1)	Pb1-Sn1-C113	109.3(3)
Pb1-C17	222(1)	Pb2-Sn2-C21	112.6(2)
Pb1-C113	220(1)	Pb2-Sn2-C27	110.4(3)
Pb2-C21	221(1)	Pb2-Sn2-C213	110.2(3)
Pb2-C27	220(1)	C11-Pb1-C17	109.4(5)
Pb2-C213	222(1)	C11-Pb1-C113	112.2(4)
<u>Mittelwerte:</u>		C17-Pb1-C113	106.9(4)
		C21-Pb2-C27	107.8(5)
		C21-Pb2-C213	105.6(4)
		C27-Pb2-C213	110.1(4)
Pb-Sn	282.9	<u>Mittelwerte:</u>	
Pb-C	221		
Sn-C			
		C-Pb-C	108.7
		C-Sn-C	
		Pb-Sn-C	110.3
		Sn-Pb-C	

a) Wegen der identischen Lageparameter kann anstelle von Pb1 jeweils auch Sn1, anstelle von Pb2 auch Sn2 geschrieben werden.

Der Pb-Sn-Abstand (Mittelwert 283 pm) liegt in dem erwarteten Bereich zwischen den Metallatomabständen der symmetrischen $\text{Ph}_3\text{M-MPh}_3$ -Verbindungen (Pb-Pb: 284 pm, Sn-Sn: 277 pm)³⁶⁾¹¹¹⁾. Gleiches gilt für die M-C-Bindungslängen (Mittelwert 221 pm), die im Mittel für Pb-C 222 pm³⁶⁾ und für Sn-C 218 pm¹¹¹⁾ betragen.

Die gemessene Abweichung der Bindungswinkel vom Idealwert 109.5° (Tetraeder) beträgt maximal 4° und ist bei der angenommenen Ungenauigkeit der Schweratompositionen ohne Bedeutung.

Aus dem Symmetriezentrum auf der Pb-Sn-Bindungsachse ergibt sich, daß die M-C-Bindungen zumindest angenähert gestaffelte Konformation einnehmen müssen. Wie Abbildung 21 zeigt, sind die idealen C-Pb-Sn-C-Torsionswinkel von 60° in beiden Molekülen mit Abweichungen von maximal 2.5° verwirklicht.

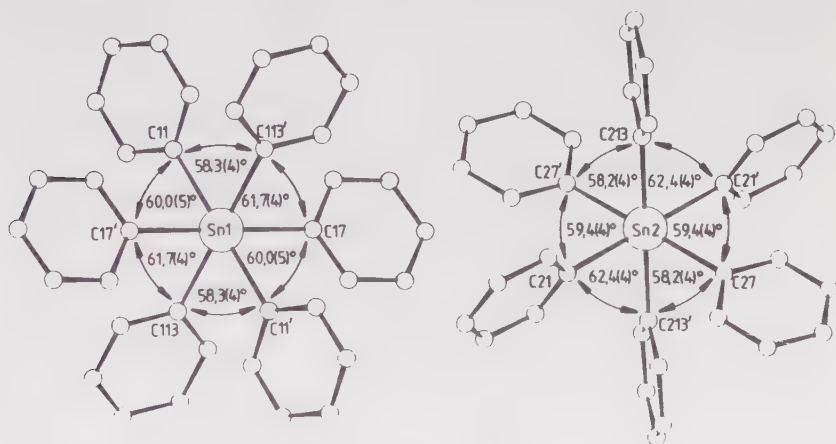


Abbildung 21: Analyse der Konformation um die Pb-Sn-Achse anhand der C-Pb-Sn-C-Torsionswinkel

Die Projektion parallel zur Pb-Sn-Bindung (Abbildung 21) zeigt deutlich, worin die geometrischen Unterschiede der zwei unabhängigen Moleküle bestehen. Zwar weisen in beiden die Ph-Gruppen propellerartige Verdrillung auf, doch fallen an Molekül 2 die Gruppen Ph21 (C21 bis C26) und besonders Ph23 (C213 bis C218) durch ihre kleinen Torsionswinkelbeträge aus dem Rahmen. Ihre Flächen stehen fast parallel zur Pb-Sn-Bindung (siehe Abbildung 22).

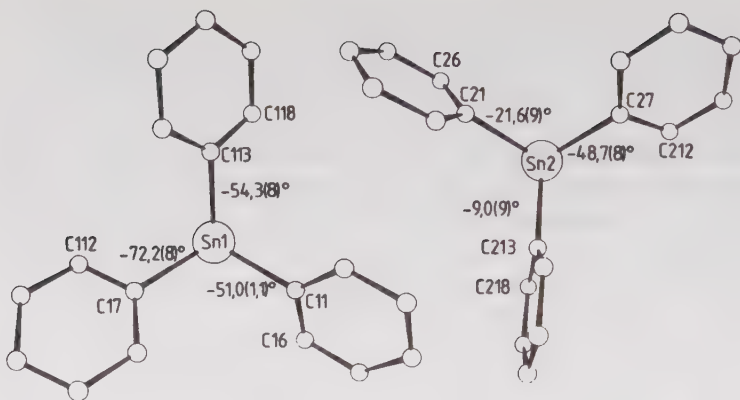


Abbildung 22: Veranschaulichung der Phenylgruppenverdrillung anhand der Torsionswinkel zwischen der Pb-Sn-Bindung und den C-C-Bindungen der beschrifteten C-Atome

5.3.1.2. Kristallstruktur von $\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$

Abbildung 23 zeigt eine Projektion der Kristallstruktur von $\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$ in die x,z-Ebene.

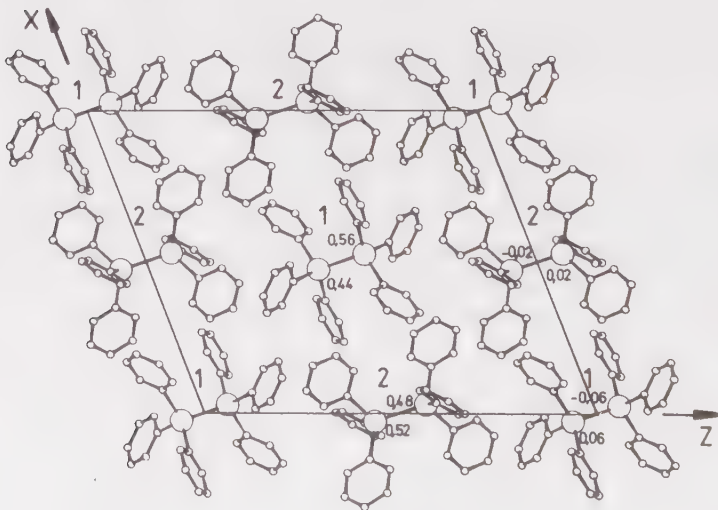


Abbildung 23: Kristallstruktur von $\text{Ph}_3\text{Pb-SnPh}_3$
(Projektion in die x,z-Ebene)

Die Schwerpunkte der beiden unabhängigen Moleküle fallen jeweils mit kristallographischen Symmetriezentren zusammen. Parallel zur x-Achse liegen benachbarte Molekel auf einer Höhe, in z-Richtung dagegen um $b/2$ nach oben und unten versetzt.

Zur Beschreibung der Koordinationssphäre wird Molekül 1 im Zentrum der eingezeichneten Elementarzelle als Zentralmolekel gewählt. Es hat in der y,z-Ebene sechs nächste Nachbarn, zu denen der jeweils kleinste C-C-Abstand 360 bis 380 pm beträgt. Ober- und unterhalb dieser Sechseckfläche im Abstand $x = 0.5$ befinden sich jeweils drei Moleküle mit minimalem C-C-Abstand von 370 bis 405 pm. Insgesamt beträgt die Koordinationszahl 12, die Schichtfolge in Richtung der Normalen der y,z-Ebene ist a, b, c. Die Koordinationssphäre eines Moleküls ist also ähnlich wie in der kubisch dichtesten Kugelpackung.

Ausgehend vom Zentralmolekül (Ortsvektor $(x, y, z) = (1/2, 1/2, 1/2)$) ergibt die Analyse der intermolekularen Abstände folgende Positionen für die nächsten Nachbarmoleküle:

gleiche y,z-Ebene:

Molekül 1: $(1/2, -1/2, 1/2)$, $(1/2, 3/2, 1/2)$

Molekül 2: $(1/2, 1, 1)$, $(1/2, 0, 1)$, $(1/2, 1, 0)$,
 $(1/2, 0, 0)$

darüber ($x = 1$):

Molekül 1: $(1, 1, 1)$, $(1, 0, 1)$

Molekül 2: $(1, 1/2, 1/2)$

darunter ($x = 0$):

Molekül 1: $(0, 1, 0)$, $(0, 0, 0)$

Molekül 2: $(0, 1/2, 1/2)$.

5.3.2. Triphenylplumbyl-triphenylgerman

Der folgenden Strukturbeschreibung liegen die Atomparameter von Tabelle 31 zugrunde. $\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_3$ kristallisiert triklin (Raumgruppe $P\bar{1}$). Die Kristallstruktur ist trotz des azentrischen Aufbaus von Molekül und (einzelner) Elementarzelle ($Z = 1$) zentrosymmetrisch, weil beide Enantiomere des Moleküls abwechselnd auftreten.

Tabelle 31: Atomparameter von $\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_3$

Atom	X	Y	Z	U
Pb1	0.5267(2)	0.5445(2)	0.6137(1)	
Ge1	0.4567(7)	0.4345(5)	0.3536(3)	
Ph1 C1	0.4924(13)	0.2449(7)	0.3312(9)	0.026(2)
C2	0.3762(13)	0.1160(7)	0.3547(9)	0.048(3)
C3	0.3915(13)	-0.0211(7)	0.3373(9)	0.050(3)
C4	0.5230(13)	-0.0294(7)	0.2963(9)	0.044(2)
C5	0.6392(13)	0.0994(7)	0.2728(9)	0.055(3)
C6	0.6239(13)	0.2366(7)	0.2903(9)	0.044(2)
Ph2 C7	0.2003(10)	0.3870(9)	0.2330(7)	0.019(2)
C8	0.1313(10)	0.4897(9)	0.2560(7)	0.055(4)
C9	-0.0488(10)	0.4562(9)	0.1677(7)	0.065(4)
C10	-0.1600(10)	0.3201(9)	0.0562(7)	0.066(4)
C11	-0.0911(10)	0.2174(9)	0.0332(7)	0.064(4)
C12	0.0890(10)	0.2509(9)	0.1215(7)	0.049(4)
Ph3 C13	0.6336(11)	0.6118(9)	0.3030(8)	0.034(2)
C14	0.8146(11)	0.7166(9)	0.3983(8)	0.039(2)
C15	0.9265(11)	0.8281(9)	0.3564(8)	0.048(2)
C16	0.8575(11)	0.8348(9)	0.2192(8)	0.038(2)
C17	0.6765(11)	0.7301(9)	0.1238(8)	0.032(2)
C18	0.5646(11)	0.6186(9)	0.1657(8)	0.041(2)
Ph4 C19	0.4803(14)	0.7469(8)	0.6473(11)	0.044(3)
C20	0.6304(14)	0.8877(8)	0.6429(11)	0.038(2)
C21	0.5756(14)	1.0188(8)	0.6704(11)	0.050(3)
C22	0.4308(14)	1.0082(8)	0.7022(11)	0.051(3)
C23	0.3107(14)	0.8665(8)	0.7065(11)	0.058(3)
C24	0.3355(14)	0.7354(8)	0.6791(11)	0.055(3)
Ph5 C25	0.8075(11)	0.6145(11)	0.7698(11)	0.078(8)
C26	0.8819(11)	0.5110(11)	0.7718(11)	0.042(3)
C27	1.0621(11)	0.5558(11)	0.8692(11)	0.050(3)
C28	1.1680(11)	0.7041(11)	0.9645(11)	0.047(3)
C29	1.0936(11)	0.8076(11)	0.9624(11)	0.046(3)
C30	0.9134(11)	0.7628(11)	0.8651(11)	0.036(2)
Ph6 C31	0.3452(12)	0.3891(9)	0.6805(9)	0.036(2)
C32	0.1606(12)	0.2979(9)	0.5850(9)	0.063(4)
C33	0.0397(12)	0.1903(9)	0.6242(9)	0.057(3)
C34	0.1034(12)	0.1758(9)	0.7599(9)	0.046(2)
C35	0.2880(12)	0.2679(9)	0.8545(9)	0.044(2)
C36	0.4090(12)	0.3745(9)	0.8153(9)	0.031(2)

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pb1	0.0276(4)	0.0215(4)	0.0346(5)	0.0041(4)	0.0133(4)	0.0074(3)
Ge1	0.0243(8)	0.016(1)	0.033(1)	-0.0002(9)	0.006(1)	0.0040(7)

5.3.2.1. Molekülstruktur von $\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_3$

Abbildung 24 zeigt das $\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_3$ -Molekül, Tabelle 32 enthält die Bindungsabstände und Winkel.

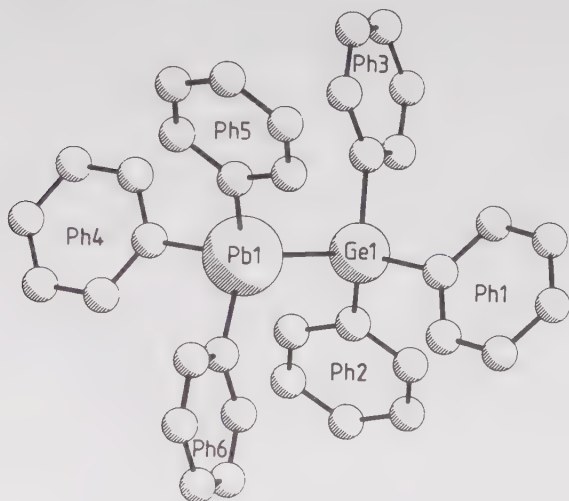


Abbildung 24: Molekül-Plot von $\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_3$

Tabelle 32: Bindungslängen und Bindungswinkel
mit Standardabweichungen

Bindungslängen / pm		Bindungswinkel / Grad	
Pb1-Ge1	262.3(5)	Pb1-Ge1-C1	110.1(3)
Ge1-C1	199.5(1.1)	Pb1-Ge1-C7	108.0(4)
Ge1-C7	197.3(1.0)	Pb1-Ge1-C13	107.6(3)
Ge1-C13	210.5(1.0)	C1-Ge1-C7	111.0(4)
Pb1-C19	217.3(1.1)	C1-Ge1-C13	111.9(6)
Pb1-C25	218.8(9)	C7-Ge1-C13	108.0(4)
Pb1-C31	212.9(1.1)	Ge1-Pb1-C19	113.1(3)
		Ge1-Pb1-C25	115.5(4)
		Ge1-Pb1-C31	113.6(2)
		C19-Pb1-C25	105.7(4)
		C19-Pb1-C31	101.3(5)
		C25-Pb1-C31	106.5(4)

Der Pb-Ge-Abstand von 262 pm entspricht in guter Näherung der Summe der kovalenten Radien von Pb und Ge (142 pm + 122 pm = 264 pm, vgl. Kapitel 5.2.2) und weicht kaum von dem entsprechenden Wert bei $\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_2\text{-GePh}_2\text{-PbPh}_3$ ⁵⁰⁾ (265 pm) ab. Dagegen sind die Pb-C-Abstände durchweg kleiner als bei Pb_2Ph_6 ($\text{Pb-C} = 222\text{pm}$)³⁶⁾ und die Ge-C-Abstände größer als bei Ge_2Ph_6 ($\text{Ge-C} = 196\text{pm}$)⁷¹⁾. Diese Abweichungen sind vermutlich auf eine rechnerische Verfälschung der Lageparameter beim Verfeinern zurückzuführen (Korrelationen zwischen C-Atomparametern, vgl. Kapitel 5.2.2). Gleiche Ursache haben wahrscheinlich die Abweichungen der Bindungswinkel bis zu 8° vom Idealwert 109.5° (Tetraeder). Es wäre sicher falsch, hier intramolekulare Spannungen oder Packungskräfte zur Erklärung heranzuziehen. Aus Abbildung 25 geht hervor, daß die M-C-Bindungen um die Pb-Ge-Achse gestaffelte Konformation einnehmen, die maximale Abweichung vom Idealwert (60°) beträgt 4°.

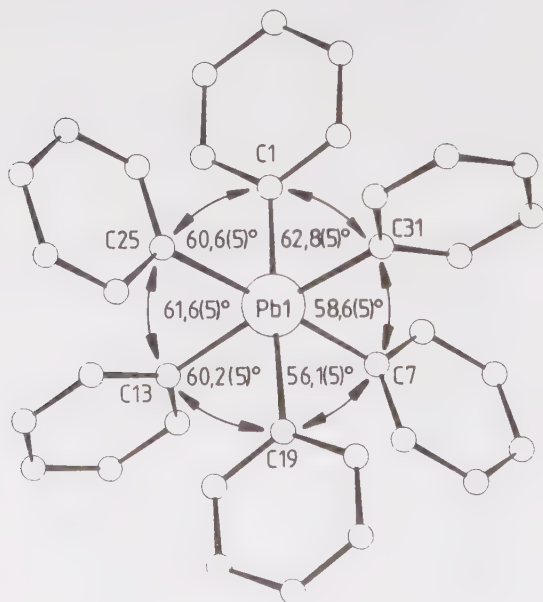


Abbildung 25: Analyse der Konformation um die Pb-Ge-Achse anhand der C-Ge-Pb-C-Torsionswinkel

Abbildung 26 veranschaulicht die propellerartige Verdrillung der Phenylgruppen in der Ph_3Ge - und Ph_3Pb -Gruppierung. Entsprechend der angenäherten Zentrosymmetrie des Moleküls besitzen die antiperiplanar angeordneten Ph-Gruppen (Ph1 und Ph4, Ph2 und Ph5, Ph3 und Ph6) betragsmäßig ähnliche Torsionswinkel um die M-C-Bindung mit entgegengesetzten Vorzeichen.

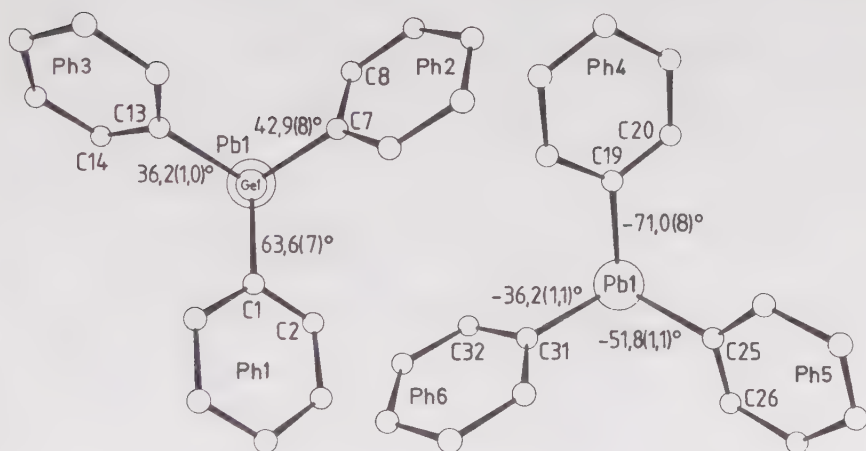


Abbildung 26: Veranschaulichung der Phenylgruppenverdrillung anhand der Torsionswinkel zwischen der Pb-Ge-Bindung und den C-C-Bindungen der beschrifteten C-Atome

5.3.2.2. Kristallstruktur von $\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_3$

Abbildung 27 zeigt eine Projektion der Kristallstruktur von $\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_3$ in die x,y-Ebene. Das zentrale Molekül in der eingezeichneten Elementarzelle ist in dieser Ebene von sechs weiteren Molekülen umgeben, zu denen der kleinste intermolekulare C-C-Abstand 325 bis 380 pm beträgt. In den Schichten ober- und unterhalb (Translation um $z = \pm 1$) haben jeweils drei Moleküle direkten Kontakt zum zentralen (kleinste C-C-Abstände 360 bis 370 pm). Die Koordinationszahl beträgt also 12, die Koordinationssphäre ist ähnlich wie bei der

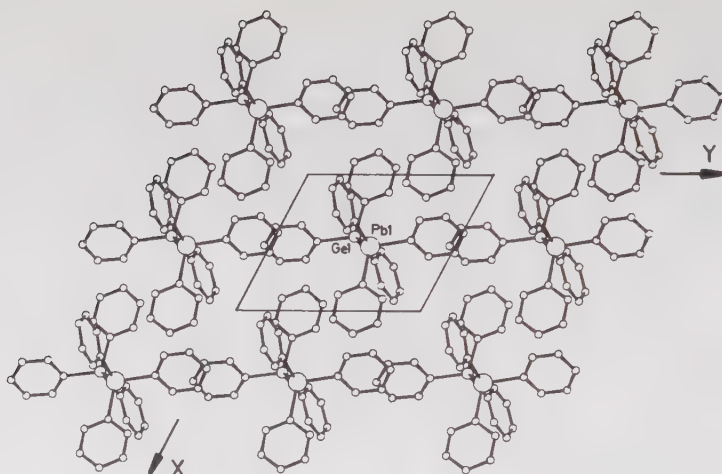


Abbildung 27: Kristallstruktur von $\text{Ph}_3\text{Pb-GePh}_3$
(Projektion in die x,y-Ebene)

kubisch dichtesten Kugelpackung, denn die Schichtenfolge senkrecht zur x,y-Ebene ist a, b, c^{a)}. Ausgehend vom Zentralmolekül (Translationsvektor (x, y, z) = (0, 0, 0)) ergibt die Analyse der intermolekularen Abstände folgende Translationsvektoren zu den nächsten Nachbarmoleküeln:

gleiche x,y-Ebene: (1, 0, 0), (-1, 0, 0), (0, 1, 0),
(0, -1, 0), (1, 1, 0), (-1, -1, 0)

darüber (z = +1): (0, 0, 1), (1, 0, 1), (1, 1, 1)

darunter (z = -1): (0, 0, -1), (-1, 0, -1), (-1, -1, -1).

Aus Abbildung 27 ist ersichtlich, daß der Pb-Ge-Bindungsvektor etwa parallel zur kristallographischen z-Achse verläuft. Da die Ph_3Ge -Gruppe deutlich weniger Raum beansprucht als die Ph_3Pb -Gruppe, ist anzunehmen, daß der Vektor in der x,y-Ebene ziemlich regelmäßig seine Orientierung wechselt, so daß bei benachbarten Molekülen abwechselnd eine Ph_3Pb -

a) Wegen der triklinen Winkel weicht die Richtung der z-Achse deutlich von der Normalen der x,y-Ebene ab, daher die nicht identischen Schichten.

und eine Ph_3Ge - Gruppe auf gleicher Höhe (d.h. etwa gleiches z für Pb und Ge) liegen. Nur so ist eine möglichst dichte, stabile Packung erreichbar. Dagegen sollte in z -Richtung eine rein statistische Orientierungsfolge ohne Einfluß auf die Packungsdichte bleiben.

5.3.3. Mischphase Hexaphenyldiplumban-Hexaphenyldisilan

Den folgenden Strukturbeschreibungen liegen die Atomparameter von Tabelle 33 zugrunde.

Tabelle 33: Atomparameter der kristallinen Mischphase



Atom		X	Y	Z	U		
Pb1		0.49757(3)	0.39504(2)	0.45681(2)			
Si1		0.9468(1)	0.0883(1)	1.0376(1)			
Ph1	C1	0.6126(7)	0.2282(5)	0.5360(3)	0.043(1)		
	C2	0.6691(7)	0.2391(5)	0.6151(3)	0.054(2)		
	C3	0.7450(7)	0.1358(5)	0.6640(3)	0.064(2)		
	C4	0.7644(7)	0.0216(5)	0.6339(3)	0.075(3)		
	C5	0.7078(7)	0.0106(5)	0.5547(3)	0.092(4)		
	C6	0.6319(7)	0.1139(5)	0.5058(3)	0.065(2)		
Ph2	C7	0.6160(7)	0.4319(5)	0.3276(3)	0.043(1)		
	C8	0.6746(7)	0.5480(5)	0.3001(3)	0.058(2)		
	C9	0.7565(7)	0.5704(5)	0.2216(3)	0.077(3)		
	C10	0.7798(7)	0.4765(5)	0.1705(3)	0.039(3)		
	C11	0.7212(7)	0.3604(5)	0.1981(3)	0.077(3)		
	C12	0.6393(7)	0.3381(5)	0.2766(3)	0.059(2)		
Ph3	C13	0.2725(6)	0.3483(6)	0.4317(4)	0.046(1)		
	C14	0.2363(6)	0.3512(6)	0.3459(4)	0.064(2)		
	C15	0.0958(6)	0.3222(6)	0.3276(4)	0.080(3)		
	C16	-0.0084(6)	0.2903(6)	0.3951(4)	0.102(4)		
	C17	0.0277(6)	0.2875(6)	0.4809(4)	0.119(5)		
	C18	0.1682(6)	0.3164(6)	0.4992(4)	0.081(3)		
Ph4	C19	0.8277(6)	0.1968(5)	0.9563(3)	0.050(2)		
	C20	0.8900(6)	0.2523(5)	0.8767(3)	0.062(2)		
	C21	0.8033(6)	0.3356(5)	0.8183(3)	0.067(2)		
	C22	0.6544(6)	0.3634(5)	0.8393(3)	0.068(2)		
	C23	0.5921(6)	0.3080(5)	0.9189(3)	0.071(2)		
	C24	0.6788(6)	0.2247(5)	0.9774(3)	0.055(2)		
Ph5	C25	0.8400(6)	0.0153(6)	1.1366(3)	0.048(1)		
	C26	0.8820(6)	0.0352(6)	1.2172(3)	0.062(2)		
	C27	0.7997(6)	-0.0103(6)	1.2924(3)	0.038(3)		
	C28	0.6755(6)	-0.0757(6)	1.2870(3)	0.077(3)		
	C29	0.6335(6)	-0.0956(6)	1.2065(3)	0.074(3)		
	C30	0.7157(6)	-0.0501(6)	1.1313(3)	0.064(2)		
Ph6	C31	1.1074(6)	0.1757(5)	1.0649(4)	0.048(1)		
	C32	1.2277(6)	0.1104(5)	1.1085(4)	0.060(2)		
	C33	1.3384(6)	0.1763(5)	1.1343(4)	0.068(2)		
	C34	1.3289(6)	0.3074(5)	1.1164(4)	0.066(2)		
	C35	1.2086(6)	0.3726(5)	1.0728(4)	0.066(2)		
	C36	1.0979(6)	0.3068(5)	1.0470(4)	0.058(2)		
Atom		U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pb1		0.0347(2)	0.0382(2)	0.0427(2)	-0.0104(1)	-0.0009(1)	-0.0050(1)
Si1		0.0158(7)	0.0274(8)	0.0229(7)	0.0013(6)	-0.0023(6)	-0.0039(6)

5.3.3.1. Molekülstrukturen von $\text{Pb}_2\text{Ph}_6 \cdot \text{Si}_2\text{Ph}_6$

Die asymmetrische Einheit der $\text{Pb}_2\text{Ph}_6 \cdot \text{Si}_2\text{Ph}_6$ -Struktur besteht aus zwei Halbmolekülen PbPh_3 und SiPh_3 . Durch die Symmetriezentren auf den M-M-Bindungen ergeben sich zwei vollständige Moleküle, diese verdoppelte asymmetrische Einheit ist in Abbildung 28 wiedergegeben.

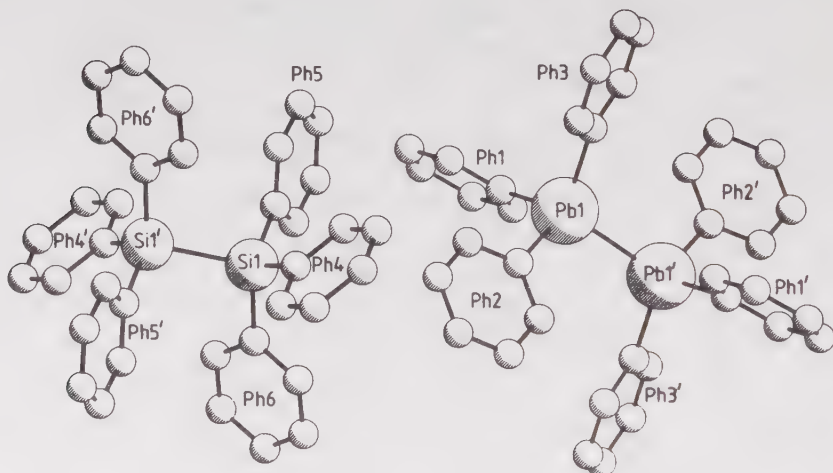


Abbildung 28: Die beiden unabhängigen zentrosymmetrischen Moleküle in $\text{Pb}_2\text{Ph}_6 \cdot \text{Si}_2\text{Ph}_6$

Tabelle 34 enthält die Bindungsabstände und Bindungswinkel. Die Werte des Pb_2Ph_6 -Moleküls bewegen sich im gleichen Rahmen wie bei der monoklinen Struktur des reinen Hexaphenyldi-plumban³⁶⁾. Auch dort werden Abweichungen bis zu 5° vom idealen Tetraederwinkel (109.5°) beobachtet, die vermutlich auf Packungskräfte zurückzuführen sind.³⁶⁾

Die Struktur des reinen Hexaphenyldisilan konnte bisher nicht geklärt werden, so daß direkte Vergleichsdaten fehlen. Wie in Kapitel 5.2.3 erläutert, sollten hier die Si-Atomlagen etwas verfälscht sein, da im Kristallgitter gelegentlich ein Si_2Ph_6 -Molekül durch ein Pb_2Ph_6 -Molekül ersetzt sein dürfte. Mit entsprechendem Vorbehalt sind die Werte des Si_2Ph_6 -Moleküls in Tabelle 34 zu betrachten, vor allem der große Si-Si-Abstand.

Tabelle 34: Bindungslängen und Bindungswinkel
mit Standardabweichungen

Bindungslängen / pm		Bindungswinkel / Grad	
Pb1-Pb1'	284.6(1)	Pb1'-Pb1-C1	108.9(2)
Si1-Si1'	251.9(4)	Pb1'-Pb1-C7	110.4(2)
Pb1-C1	222.4(5)	Pb1'-Pb1-C13	114.2(2)
Pb1-C7	222.4(5)	C1-Pb1-C7	108.2(2)
Pb1-C13	221.7(7)	C1-Pb1-C13	108.9(2)
Si1-C19	189.6(6)	C7-Pb1-C13	106.0(2)
Si1-C25	187.0(6)	Si1'-Si1-C19	106.3(2)
Si1-C31	190.9(7)	Si1'-Si1-C25	106.9(2)
<u>Mittelwerte:</u>		Si1'-Si1-C31	107.9(2)
Pb-C	222.2	C19-Si1-C25	113.4(3)
Si-C	189.2	C19-Si1-C31	109.5(3)
		C25-Si1-C31	112.5(3)
<u>Mittelwerte:</u>			
		Pb-Pb-C	111.2
		C-Pb-C	107.7
		Si-Si-C	107.0
		C-Si-C	111.8

Bei Ersatz von 10 % der Si_2Ph_6 - durch Pb_2Ph_6 -Moleküle kann man davon ausgehen, daß die C-Atomlagen von Si_2Ph_6 noch weitgehend korrekt bestimmbar sind. Dagegen sollten die Pb-Atome wegen ihres hohen Elektronendichtemaximums (Pb: 82 Elektronen, Si: 14 Elektronen) bereits bei einer Besetzungswahrscheinlichkeit von 10 % die gemessenen Si-Positionen merklich verfälschen. Die Auswertung der Intensitätsdaten ergibt dann ein einziges, nicht aufgelöstes Fourier-Maximum, dessen Koordinaten eine Mittelung der Pb- und Si-Atomlagen darstellen. Man kann sicher annehmen, daß für beide abwechselnd auftretenden Molekülarten die Molekelzentren identisch mit dem kristallographischen Symmetriezentrum sind, und die M-M-Bindungen auf der gleichen Geraden liegen.

Für die tatsächliche Molekülgeometrie von Si_2Ph_6 werden, gestützt auf veröffentlichte Bindungsabstände anderer Polysilan-Derivate¹¹²⁾, folgende Daten angenommen:

Si-Si-Abstand	236 pm
Si-C -Abstand	190 pm
Bindungswinkel (ideale Tetraeder):	
Si-Si-C	109.5°
C-Si-C	109.5°

Die Werte in Tabelle 34 kommen nach der obenstehenden Annahme durch eine scheinbare Verschiebung der Si-Atome entlang der M-M-Bindungsgeraden zustande, wobei sich ihr Abstand um 16 pm auf 152 pm vergrößert. Daraus ergeben sich folgende berechneten Daten:

Si-C-Abstand	187.5 pm
Bindungswinkel:	
Si-Si-C	107.2°
C-Si-C	111.7°

Für den Si-C-Abstand und den Si-Si-C-Winkel ergibt sich also eine Verkleinerung, der C-Si-C-Winkel erscheint aufgeweitet. Genau diese Tendenz zeigen die Meßwerte in Tabelle 34.

Da die angenommene Verfälschung der Si-Positionen nur in einer Verschiebung entlang der Si-Si-Bindungsachse besteht, sollte die Genauigkeit der gemessenen C-Si-Si-C- und Si-Si-C-C-Torsionswinkel davon nicht betroffen sein. Abbildung 29 zeigt die gestaffelte Konformation der M-C-Bindungen um die M-M-Achsen. Für beide Moleküle ist die maximale Abweichung vom Idealwert 60° des C-M-M-C-Torsionswinkels kleiner als 3°. Die Gegenüberstellung der Projektionen parallel zu den M-M-Achsen veranschaulicht die unterschiedlichen Verdrehungswinkel der Phenyl-Ebenen. Sie sind in Abbildung 30 anhand der M-M-C-C-Torsionswinkel quantitativ dargestellt.

Bei Si_2Ph_6 liegt durchweg propellerartige Verdrillung mit gleichsinnigen Torsionswinkeln um 60° (Betrag) vor. In Zusammenhang mit der gestaffelten Konformation um M-M ergibt sich dadurch angenäherte S_6 -Symmetrie. Kraftfeld-Berechnungen ergaben als stabile Konformation die ekliptische mit D_3 -Symmetrie¹¹³⁾. Die berechnete Energiedifferenz zur hier gefundenen Molekülform (S_6 , gestaffelt) beträgt jedoch lediglich 3.8 kJ/mol (0.92 kcal/mol)¹¹³⁾, kann also durch den

Energiegewinn beim Kristallisieren leicht aufgebracht werden^{a)}. Bei Pb_2Ph_6 steht nur die Phenylgruppe Ph_3 (C13 bis C18) in einem propellerflügelartigen Verdrillungswinkel zur Pb-Pb-Achse (-59.9°). Ph_1 (C1' bis C6) und Ph_2 (C7 bis C12) sind ähnlich wie Schaufelräder, also mit den Flächen fast parallel zur Achse angeordnet.

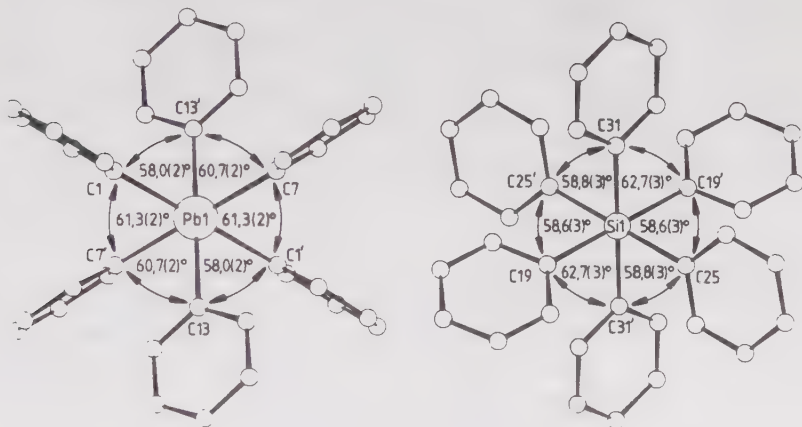


Abbildung 29: Analyse der Konformation um die M-M-Achse anhand der C-M-M-C-Torsionswinkel

a) Den Kraftfeld-Berechnungen liegen isolierte Moleküle (Gasphase) zugrunde.

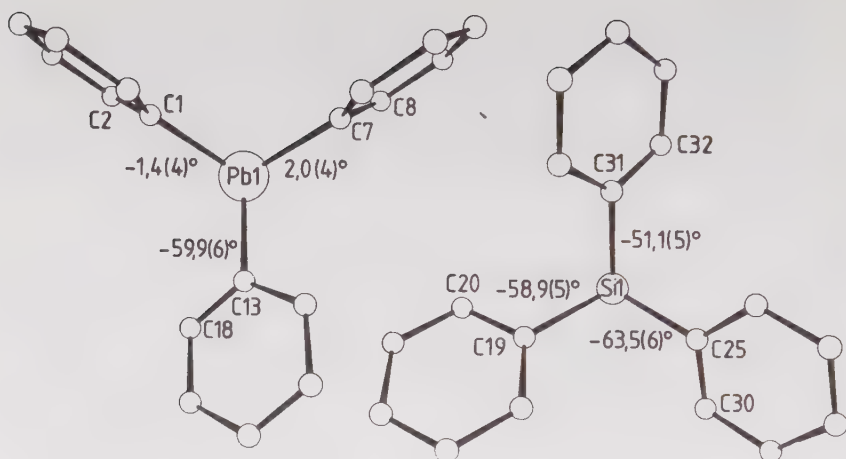


Abbildung 30: Veranschaulichung der Phenylgruppenverdrillung anhand der Torsionswinkel zwischen der M-M-Bindung und den C-C-Bindungen der beschrifteten C-Atome

5.3.3.2. Kristallstruktur von $\text{Pb}_2\text{Ph}_6 \cdot \text{Si}_2\text{Ph}_6$

Abbildung 31 zeigt die Projektion der Kristallstruktur von $\text{Pb}_2\text{Ph}_6 \cdot \text{Si}_2\text{Ph}_6$ in die y,z-Ebene. Die Moleküle sind so angeordnet, daß die Pb-Pb- und die Si-Si-Bindungen etwa parallel zur Diagonalen der y,z-Ebene (Gerade durch (0, 0, 0) und (0, 1, 1)) ausgerichtet sind. In z-Richtung wechseln sich reine Diplumban- und reine Disilan-Schichten ab.

Das Pb_2Ph_6 -Molekül im Zentrum der Elementarzelle ist von acht Si_2Ph_6 -Molekülen umgeben, deren Schwerpunkte auf den Ecken der Zelle liegen. Direkter Kontakt besteht auch zu den zentralen Diplumban-Molekülen der in $\pm x$ - und $\pm y$ -Richtung benachbarten vier Zellen. In z-Richtung benachbarte Pb_2Ph_6 -Moleküle berühren sich untereinander nicht, sie sind durch Si_2Ph_6 -Schichten getrennt. Die Koordinationszahl beträgt also 12.

Die kleinsten intermolekularen C-C-Abstände liegen im Bereich von 360 bis 375 pm, das gilt für Pb_2Ph_6 - Si_2Ph_6 -, Si_2Ph_6 - Si_2Ph_6 - und Pb_2Ph_6 - Pb_2Ph_6 -Kontakte.

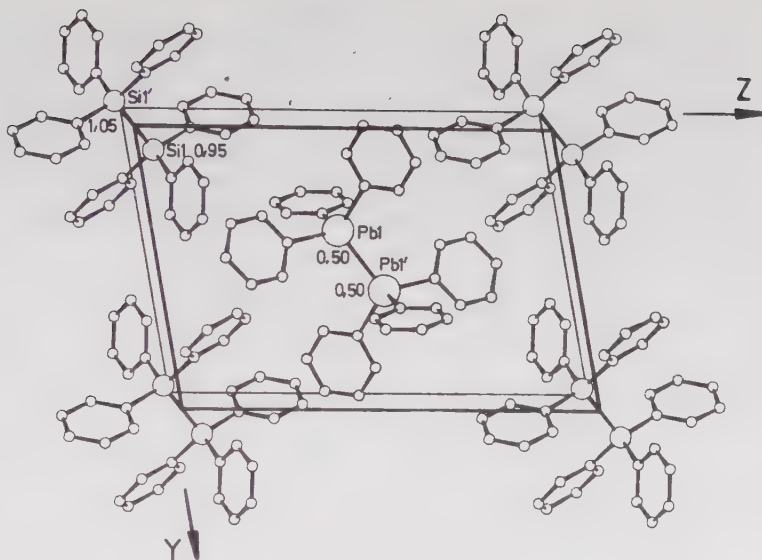


Abbildung 31: Kristallstruktur von $\text{Pb}_2\text{Ph}_6 \cdot \text{Si}_2\text{Ph}_6$
(Projektion in die y, z -Ebene)

Geht man vom Zentrum eines Pb_2Ph_6 -Moleküls aus (Ortsvektor $(x, y, z) = (1/2, 1/2, 1/2)$), ergeben sich für die Nachbarmolekel folgende Positionen:

Si_2Ph_6 : $(0, 0, 0)$, $(1, 0, 0)$, $(1, 1, 0)$, $(0, 1, 0)$
 $(0, 0, 1)$, $(1, 0, 1)$, $(1, 1, 1)$, $(0, 1, 1)$

Pb_2Ph_6 : $(1/2, -1/2, 1/2)$, $(3/2, 1/2, 1/2)$, $(1/2, 3/2, 1/2)$
 $(-1/2, 1/2, 1/2)$.

5.3.4. Triphenyl-tri-p-tolyldiplumban

Tabelle 35 enthält die Lage- und Temperaturparameter von $\text{Pb}_2\text{Ph}_3(\text{p-Tol})_3$. Nach den vier Pb-Atomen der beiden unabhängigen Moleküle folgen die aromatischen C_6 -Ringe. Die recht ungenauen Parameter der sechs Methyl-C-Atome sind anschließend separat aufgeführt. Es ist nicht auszuschließen, daß sie teilweise nicht in den angegebenen, sondern in den in-vertierten Positionen liegen.

Tabelle 35: Atomparameter von $\text{Pb}_2\text{Ph}_3(\text{p-Tol})_3$

Atom	x	y	z	U
Pb11	0.1408(14)	0.0057(11)	-0.0121(7)	
Pb12	-0.1507(14)	0.0058(11)	-0.0118(7)	
Pb21	0.05973	0.59183	0.43739	
Pb22	-0.0571(11)	0.4085(9)	0.5643(6)	
Ph11	C11	0.2274(62)	0.0299(56)	0.1038(23) a)
	C12	0.3404(62)	0.0976(56)	0.1097(23) 0.128(27)
	C13	0.3793(62)	0.1072(56)	0.1875(23) 0.106(26)
	C14	0.3052(62)	0.0492(56)	0.2594(23) 0.047(22)
	C15	0.1922(62)	-0.0184(56)	0.2535(23) 0.053(22)
	C16	0.1533(62)	-0.0280(56)	0.1756(23) 0.048(22)
p-Tol11	C17	0.2456(47)	0.1405(36)	-0.1107(22) a)
	C18	0.3848(47)	0.1200(36)	-0.1409(22) a)
	C19	0.4557(47)	0.2138(36)	-0.1918(22) 0.063(23)
	C110	0.3875(47)	0.3282(36)	-0.2124(22) 0.034(20)
	C111	0.2483(47)	0.3487(36)	-0.1821(22) 0.029(19)
	C112	0.1774(47)	0.2549(36)	-0.1312(22) 0.095(26)
p-Tol12	C113	0.2720(69)	-0.1677(39)	-0.0172(50) 0.192(28)
	C114	0.3845(69)	-0.2416(39)	0.0115(50) 0.066(24)
	C115	0.4417(69)	-0.3372(39)	-0.0304(50) 0.036(21)
	C116	0.3865(69)	-0.3588(39)	-0.1012(50) 0.083(25)
	C117	0.2741(69)	-0.2849(39)	-0.1300(50) 0.119(27)
	C118	0.2168(69)	-0.1894(39)	-0.0880(50) 0.082(25)
Ph12	C119	-0.1746(56)	-0.0321(49)	-0.1387(16) 0.165(28)
	C120	-0.2911(56)	-0.0977(49)	-0.1475(16) a)
	C121	-0.3278(56)	-0.1202(49)	-0.2162(16) 0.029(19)
	C122	-0.2480(56)	-0.0771(49)	-0.2901(16) a)
	C123	-0.1315(56)	-0.0115(49)	-0.2884(16) 0.059(23)
	C124	-0.3948(56)	0.0110(49)	-0.2127(16) a)
Ph13	C125	-0.1800(66)	-0.1794(28)	0.0617(35) 0.258(28)
	C126	-0.3162(66)	-0.1492(28)	0.0934(35) a)
	C127	-0.3880(66)	-0.2325(28)	0.1532(35) 0.104(26)
	C128	-0.3237(66)	-0.3459(28)	0.1813(35) 0.033(20)
	C129	-0.1876(66)	-0.3761(28)	0.1497(35) a)
	C130	-0.1157(66)	-0.2929(28)	0.0899(35) 0.185(28)
p-Tol13	C131	-0.2675(48)	0.1689(32)	0.0328(32) a)
	C132	-0.3854(48)	0.2229(32)	-0.0024(32) 0.035(20)
	C133	-0.4705(48)	0.3097(32)	0.0360(32) 0.185(28)
	C134	-0.4376(48)	0.3426(32)	0.1098(32) 0.176(28)
	C135	-0.3197(48)	0.2886(32)	0.1451(32) 0.025(19)
	C136	-0.2346(48)	0.2018(32)	0.1066(32) 0.052(22)
Ph21	C21	0.103(10)	0.4949(94)	0.3268(43) 0.087(25)
	C22	0.083(10)	0.3734(94)	0.3206(43) 0.198(28)
	C23	0.106(10)	0.3328(94)	0.2434(43) 0.114(26)
	C24	0.149(10)	0.4138(94)	0.1724(43) 0.159(27)
	C25	0.169(10)	0.5353(94)	0.1786(43) 0.249(28)
	C26	0.146(10)	0.5759(94)	0.2558(43) 0.130(27)

a) Wert von U kleiner als Standardabweichung, daher Angabe nicht sinnvoll.

Tabelle 35 (Fortsetzung)

	Atom	X	Y	Z	U
p-Tol21	C27	-0.0588(68)	0.7705(35)	0.4062(47)	0.182(28)
	C28	-0.1170(68)	0.7796(35)	0.3315(47)	0.106(26)
	C29	-0.2018(68)	0.8825(35)	0.3053(47)	a)
	C210	-0.2285(68)	0.9763(35)	0.3539(47)	0.068(24)
	C211	-0.1704(68)	0.9672(35)	0.4285(47)	0.141(27)
	C212	-0.0856(68)	0.8643(35)	0.4547(47)	0.103(26)
p-Tol22	C213	0.2585(40)	0.6534(68)	0.4679(50)	0.079(25)
	C214	0.3007(40)	0.5880(68)	0.5415(50)	0.181(28)
	C215	0.4240(40)	0.6141(68)	0.5693(50)	0.138(27)
	C216	0.5050(40)	0.7056(68)	0.5235(50)	0.104(26)
	C217	0.4627(40)	0.7710(68)	0.4499(50)	0.216(28)
	C218	0.3395(40)	0.7449(68)	0.4221(50)	0.027(19)
p-Tol23	C219	-0.0412(84)	0.4761(71)	0.6838(27)	0.207(28)
	C220	-0.0088(84)	0.5886(71)	0.7024(27)	0.092(25)
	C221	-0.0521(84)	0.6207(71)	0.7808(27)	0.049(22)
	C222	-0.1277(84)	0.5403(71)	0.8407(27)	a)
	C223	-0.1601(84)	0.4277(71)	0.8221(27)	0.129(27)
	C224	-0.1168(84)	0.3956(71)	0.7436(27)	0.165(28)
Ph22	C225	0.0812(57)	0.2378(35)	0.5710(40)	0.046(22)
	C226	0.1400(57)	0.1971(35)	0.6448(40)	0.047(22)
	C227	0.1970(57)	0.0773(35)	0.6604(40)	a)
	C228	0.1953(57)	-0.0018(35)	0.6022(40)	0.078(24)
	C229	0.1364(57)	0.0387(35)	0.5285(40)	0.161(28)
	C230	0.0794(57)	0.1586(35)	0.5129(40)	0.118(27)
Ph23	C231	-0.2723(30)	0.3558(63)	0.5579(46)	a)
	C232	-0.3390(30)	0.4119(63)	0.4898(46)	0.190(28)
	C233	-0.4605(30)	0.3658(63)	0.4726(46)	0.133(27)
	C234	-0.5153(30)	0.2637(63)	0.5235(46)	0.090(25)
	C235	-0.4486(30)	0.2076(63)	0.5916(46)	0.274(28)
	C236	-0.3271(30)	0.2537(63)	0.6088(46)	0.167(28)

Methyl-C-Atome

p-Tol11	C137	0.527(12)	0.374(11)	-0.2922(83)	0.051(22)
p-Tol12	C138	0.523(18)	-0.422(17)	-0.199(13)	0.121(27)
p-Tol13	C139	-0.502(15)	0.426(13)	0.1061(97)	0.068(24)
p-Tol21	C237	-0.286(16)	0.107(14)	-0.665(10)	0.039(25)
p-Tol22	C238	0.623(17)	0.728(15)	0.535(11)	0.109(26)
p-Tol23	C239	-0.124(12)	0.600(10)	0.9261(79)	0.051(22)

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pb11	0.040(1)	0.065(2)	0.082(3)	-0.003(1)	-0.013(1)	-0.005(1)
Pb12	0.040(1)	0.065(2)	0.082(3)	-0.003(1)	-0.013(1)	-0.005(1)
Pb21	0.133(4)	0.130(4)	0.088(4)	-0.002(3)	-0.009(3)	-0.044(3)
Pb22	0.133(4)	0.130(4)	0.088(4)	-0.002(3)	-0.009(3)	-0.044(3)

a) Wert von U kleiner als Standardabweichung, daher Angabe nicht sinnvoll.

5.3.4.1. Molekülstrukturen von $\text{Pb}_2\text{Ph}_3(\text{p-Tol})_3$

Aufgrund der ungenauen C-Atomlageparameter und der beim Verfeinern vorgegebenen Pb-C-Bindungsabstände (223 pm) ist eine tabellarische Angabe von Zahlenwerten nicht sinnvoll. Mit befriedigender Genauigkeit konnten lediglich die Schweratom-Abstände bestimmt werden:

Pb11-Pb12	283(2) pm
Pb21-Pb22	286(1) pm

Die weitere Beschreibung der Moleküle muß sich auf qualitative Angaben beschränken. In beiden Fällen liegt folgende (wahrscheinliche) Substituentenverteilung vor:

Molekül 1 $\text{Ph}(\text{p-Tol})_2\text{Pb11-Pb12 Ph}_2(\text{p-Tol})$

Molekül 2 $\text{Ph}(\text{p-Tol})_2\text{Pb21-Pb22 Ph}_2(\text{p-Tol})$

Sieht man von den Methylgruppen ab, sind die Molekel praktisch zentrosymmetrisch aufgebaut, die Konformation der Pb-C-Bindungen um die Pb-Pb-Achsen ist also gestaffelt.

Bei der Verdrillung der C_6 -Ringe zeigen sich Parallelen zur Struktur der Mischphase $\text{Pb}_2\text{Ph}_6 \cdot \text{Si}_2\text{Ph}_6$ (Kapitel 5.3.3.1). Molekül 1 weist wie Si_2Ph_6 durchweg propellerartige Verdrehung auf, d.h. für die aromatischen Gruppen am gleichen Pb-Atom haben die Pb-Pb-C-C-Torsionswinkel gleiches Vorzeichen, die Beträge liegen im Bereich 20 bis 50° . Molekül 2 ähnelt Pb_2Ph_6 in der Mischphase, auch hier stehen an jedem Pb-Atom zwei Substituenten (Ph21, p-Tol21 und p-Tol23, Ph23) mit ihren Flächen praktisch parallel zur Pb-Pb-Achse ("Schaukelrad-Anordnung"), während jeweils eine Gruppe (p-Tol22 und Ph22) mit Pb-Pb-C-C-Torsionswinkel um 75° wie ein einzelner Propellerflügel angeordnet ist.

5.3.4.2. Kristallstruktur von $\text{Pb}_2\text{Ph}_3(\text{p-Tol})_3$

Abbildung 32 zeigt eine Projektion der $\text{Pb}_2\text{Ph}_3(\text{p-Tol})_3$ -Elementarzelle in die y,z-Ebene. Die Pb-Pb-Bindungsachse von Molekül 1 liegt fast parallel zur kristallographischen x-Achse. Bei Molekül 2 liegt sie etwa diagonal in der y,z-Fläche. Die Pb-Pb-Gerüste der Moleküle stehen also praktisch senkrecht zueinander.

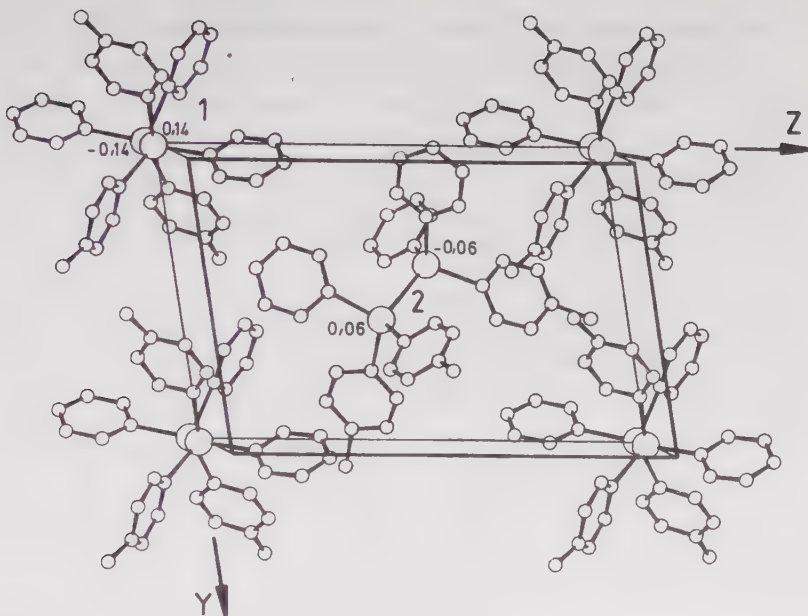


Abbildung 32: Kristallstruktur von $\text{Pb}_2\text{Ph}_3(\text{p-Tol})_3$
(Projektion in die y,z -Ebene)

Zur rechnerischen Analyse der Koordinationszahl wurden wegen der Ungenauigkeit der C-Atomlagen die intermolekularen Pb-Pb-Abstände herangezogen. Als direkt benachbart werden Moleküle angesehen, deren Pb-Atome sich auf weniger als 1250 pm annähern. Für Molekel der zweiten Koordinationssphäre ist der Mindestabstand um wenigstens 200 pm größer. Als Koordinationszentrum sei Molekül 2 betrachtet, dessen Schwerpunkt in guter Näherung die Position $(0, 1/2, 1/2)$ einnimmt. In gleicher Höhe ($x = 0$) ist es von sechs Nachbarmolekeln umgeben (viermal Molekül 1 auf den Eckpunkten der Zelle, zweimal Molekül 2 um $y = +1$ und -1 verschoben), deren Pb-Pb-Mindestabstände (intermolekular) im Bereich 800 bis 1070 pm liegen. Darüber und darunter ($x = +1$ und -1) befinden sich jeweils vier weitere Moleküle mit kleinsten Pb-Pb-Abständen von 900 bis 1240 pm zum Zentrum. Die Koordinationszahl beträgt also 14.

Für die Zentren der um $(0, 1/2, 1/2)$ direkt benachbarten Moleküle kann man folgende Positionen angeben:

gleiche Schicht ($x = 0$):

Molekül 1: $(0, 0, 0)$, $(0, 1, 0)$, $(0, 1, 1)$, $(0, 0, 1)$

Molekül 2: $(0, 3/2, 1/2)$, $(0, -1/2, 1/2)$

darüber ($x = +1$):

Molekül 1: $(1, 0, 0)$, $(1, 1, 0)$, $(1, 0, 1)$

Molekül 2: $(1, 1/2, 1/2)$

darunter ($x = -1$):

Molekül 1: $(-1, 1, 0)$, $(-1, 1, 1)$, $(-1, 0, 1)$

Molekül 2: $(-1, 1/2, 1/2)$.

5.3.5. Hexa-c-hexyldiplumban

Den folgenden Strukturbeschreibungen liegen die Parameter von Tabelle 36 zugrunde.

Tabelle 36: Atomparameter von $\text{Pb}_2(\text{c-Hex})_6$

	Atom	X	Y	Z	U
	Pb1	0.33333	0.66666	0.5347(	0.0154(2)
	Pb2	0.33333	0.66666	0.52264(2)	0.0154(2)
c-Hex1	C1	0.5159(18)	0.9075(20)	0.5120(5)	0.025(3)
	C2	0.6288(27)	0.9986(29)	0.5331(7)	0.045(5)
	C3	-0.1053(30)	0.7054(31)	0.5222(7)	0.046(5)
	C4	-0.1677(27)	0.6157(29)	0.4805(7)	0.046(5)
	C5	-0.0280(26)	0.6901(23)	0.4530(6)	0.036(4)
	C6	0.1148(23)	0.6834(27)	0.4708(6)	0.029(5)
c-Hex2	C7	0.5168(23)	0.6154(23)	0.5501(5)	0.036(4)
	C8	0.3157(23)	0.8827(20)	0.6952(5)	0.018(4)
	C9	0.2894(30)	1.0145(29)	0.7104(6)	0.042(5)
	C10	0.3603(26)	1.1648(24)	0.6803(6)	0.039(4)
	C11	0.3004(29)	1.1141(27)	0.6365(7)	0.043(4)
	C12	0.6410(22)	0.6433(25)	0.5207(5)	0.030(3)

5.3.5.1. Molekülstruktur von $\text{Pb}_2(\text{c-Hex})_6$

Abbildung 33 zeigt das $\text{Pb}_2(\text{c-Hex})_6$ -Molekül. Es enthält eine 3-zählige Drehachse entlang der Pb-Pb-Bindung, so daß jeweils drei c-Hex-Gruppen an einem Pb-Atom symmetrieäquivalent sind.

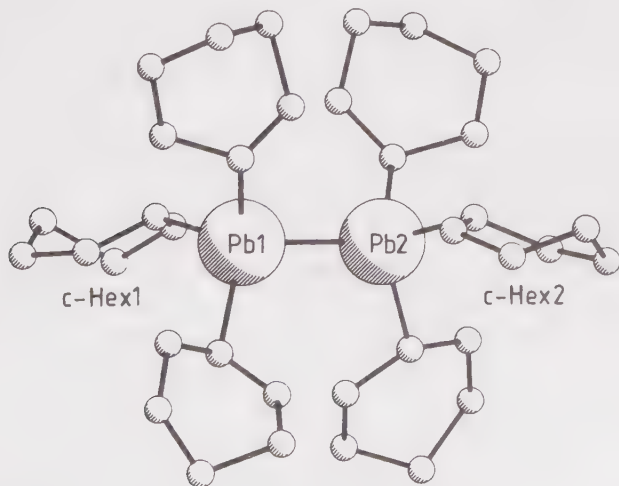


Abbildung 33: Das $\text{Pb}_2(\text{c-Hex})_6$ -Molekül

In Tabelle 37 sind die wichtigsten geometrischen Daten zusammengefaßt.

Tabelle 37: Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel mit Standardabweichungen

Bindungslängen / pm		Bindungswinkel / Grad		Torsionswinkel / Grad	
Pb1-Pb2	287.6(4)	Pb1-Pb2-C7	113.2(5)	C1-Pb1-Pb2-C7	-85.4(7)
Pb1-C1	226(2)	Pb2-Pb1-C1	109.2(4)	C1-C2-C3-C4	+41.9(3.6)
Pb2-C7	228(3)	C1-Pb1-C1'	109.8(4)	C2-C3-C4-C5	-73.6(2.6)
C1-C2	133(3)	C7-Pb2-C7'	105.5(6)	C3-C4-C5-C6	+55.8(3.0)
C2-C3	164(3)	C1-C2-C3	120.0(2.0)	C4-C5-C6-C1	- 1.1(3.5)
C3-C4	157(4)	C2-C3-C4	100.5(2.1)	C5-C6-C1-C2	-34.8(3.5)
C4-C5	149(3)	C3-C4-C5	104.1(2.3)	C6-C1-C2-C3	+11.5(3.9)
C5-C6	155(3)	C4-C5-C6	112.5(1.9)	C7-C8-C9-C10	- 8.6(2.5)
C1-C6	150(3)	C5-C6-C1	116.5(1.7)	C8-C9-C10-C11	+52.7(2.2)
C7-C8	160(3)	C6-C1-C2	116.4(1.8)	C9-C10-C11-C12	-61.1(2.3)
C8-C9	152(4)	C7-C8-C9	116.5(2.0)	C10-C11-C12-C7	+27.6(3.2)
C9-C10	161(4)	C8-C9-C10	113.5(1.7)	C11-C12-C7-C8	+15.7(3.3)
C10-C11	153(3)	C9-C10-C11	110.7(2.4)	C12-C7-C8-C9	-25.3(2.9)
C11-C12	158(3)	C10-C11-C12	108.9(1.8)		
C7-C12	147(3)	C11-C12-C7	119.7(1.7)		
		C12-C7-C8	118.4(1.6)		
<u>Mittelwerte:</u>					
Pb-C	227	<u>Mittelwert:</u>			
C-C	153	C-C-C	113.1		

Der Pb-Pb-Bindungsabstand ist um 3 pm länger als bei Pb_2Ph_6 (vgl. Kapitel 5.3.3.1 und Literatur³⁶). Dies dürfte auf den größeren Raumbedarf von c-Hex gegenüber Ph zurückzuführen sein. Vermutlich besteht ein Zusammenhang zwischen wachsender Bindungslänge und Verschiebung der UV-Absorptionsbande des Pb_2 -Gerüsts zu größerer Wellenlänge. Auch die Pb-C-Abstände sind größer als bei Pb_2Ph_6 , jedoch entspricht die Differenz (4 bis 6 pm) lediglich 3σ , ist also nicht eindeutig signifikant. Bei den C-Atomen konnten die Positionen nicht sehr genau bestimmt werden, was auch bei den C-C-Abständen durch große Streuung (133 bis 164 pm) und Standardabweichungen erkennbar wird.

Eine ähnliche Fehlerbreite der C-Atomlagen wurde bei $(c\text{-Hex})_3\text{SnCl}^{114)}$ beobachtet, es stellt eine der wenigen vergleichbaren Verbindungen mit $(c\text{-Hex})_3\text{M}$ -Gruppierung dar, die röntgenographisch untersucht sind. Ursache der schlecht definierten Atomlagen ist wohl eine gewisse Beweglichkeit der $c\text{-Hex}$ -Gruppen¹¹⁴⁾ im Gegensatz zu den starren Ph-Gruppen, aber auch der geringe Anteil der C-Atome an den Strukturfaktoren bei schweratomreichen Kristallen.

Abbildung 34 zeigt das Molekül mit Blickrichtung parallel zur Pb-Pb-Bindung. Im Gegensatz zu den Ph-substituierten Plumbanderivaten weichen hier die C-Pb-Pb-C-Torsionswinkel deutlich vom Idealwert 60° für gestaffelte Konformation ab.

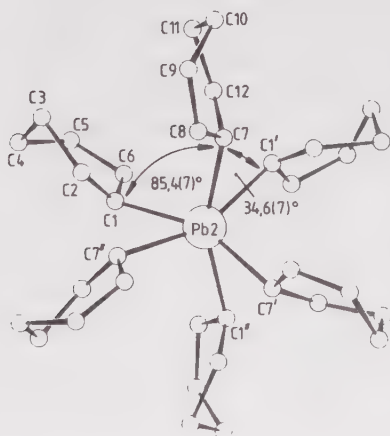


Abbildung 34: Analyse der Konformation um die Pb-Pb-Achse anhand der C-Pb-Pb-C-Torsionswinkel (Blickrichtung parallel zur 3-zähligen Achse)

Ungewöhnlich ist der flache Bau der $c\text{-Hex}$ -Gruppen; die meisten Bindungswinkel in den Sechsringen sind größer als 109.5° , die meisten Torsionswinkelbeträge kleiner als 60° , dem Idealwert der Sesselkonformation. Die Abweichungen sind oft größer als 3σ , müssen also als signifikant angesehen werden. In jeder der beiden $c\text{-Hex}$ -Gruppen tritt ein Torsionswinkel auf, der fast bei 0° liegt, d.h. die vier beteiligten Atome (C4, C5, C6, C1 und C7, C8, C9, C10) liegen praktisch in einer Ebene. Daraus ragt nur jeweils ein Atom deutlich

hervor (C3 und C11)^{a)}, es bildet den Scheitel des kleinsten C-C-C-Bindungswinkels des betreffenden Sechsrings (siehe Tabelle 37). Die c-Hex-Gruppen besitzen daher keine Spiegelebene durch die Atome Pb1, C1 und C4 bzw. Pb2, C7 und C10, die bei normaler Sesselkonformation vorliegen würde. Wenn diese abgeflachte, asymmetrische Konformation nicht nur im Kristall, sondern auch in Lösung auftritt, müßte sie im ¹³C-NMR-Spektrum sechs unterscheidbare Signale liefern. Tatsächlich werden neben den vier erwarteten Peaks des symmetrischen C₆-Sessels noch kleinere Zusatzsignale gefunden (Kapitel 4.2.2, Tabelle 13).

5.3.5.2. Kristallstruktur von Pb₂(c-Hex)₆

Die Pb-Pb-Bindungen des Pb₂(c-Hex)₆-Moleküls sind parallel zur z-Achse bzw. den 3-zähligen Drehachsen des Kristallgitters ausgerichtet. Wie bei der kubisch dichtesten Kugelpackung bilden die Moleküle Schichten mit der Stapelfolge a, b, c, a... in z-Richtung. Innerhalb einer Schicht ist ein Molekül von sechs weiteren umgeben, die mit ihren Zentren (Mittelpunkte der Pb-Pb-Bindungen) die Eckpunkte eines regelmäßigen Sechsecks bilden, und zu denen der kleinste C-C-Abstand (intermolekular) jeweils 382 pm beträgt. Um c/3 entfernt, darüber und darunter, liegen jeweils drei weitere Moleküle, zu denen direkter Kontakt (C-C-Mindestabstand 406 pm) besteht; sie bilden die Eckpunkte von zwei gleichseitigen, um 60° gegeneinander verdrehten Dreiecken. Die Koordinationszahl beträgt also 12.

Abbildung 35 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur mit Blickrichtung parallel zur y-Achse. Die beschriebenen Schichten verlaufen senkrecht zur Zeichenebene in x-Richtung. Ausgehend von einem Zentralmolekül mit Translationsvektor (x, y, z) = (0, 0, 0) ergeben sich für die benachbarten

a) Abstände von den least-squares-Ebenen:

Ebene C1, C6, C5, C4: C2 -70(3) pm, C3 -124(4) pm

Ebene C7, C8, C9, C10: C12 71(2) pm, C11 102(2) pm

Molekeln folgende Positionen:

gleiche Schicht: $(1, 0, 0)$, $(1, 1, 0)$, $(0, 1, 0)$,
 $(-1, 0, 0)$, $(-1, -1, 0)$, $(0, -1, 0)$

darüber: $(2/3, 1/3, 1/3)$, $(-1/3, 1/3, 1/3)$,
 $(-1/3, -2/3, 1/3)$

darunter: $(-2/3, -1/3, -1/3)$, $(1/3, -1/3, -1/3)$,
 $(1/3, 2/3, -1/3)$.

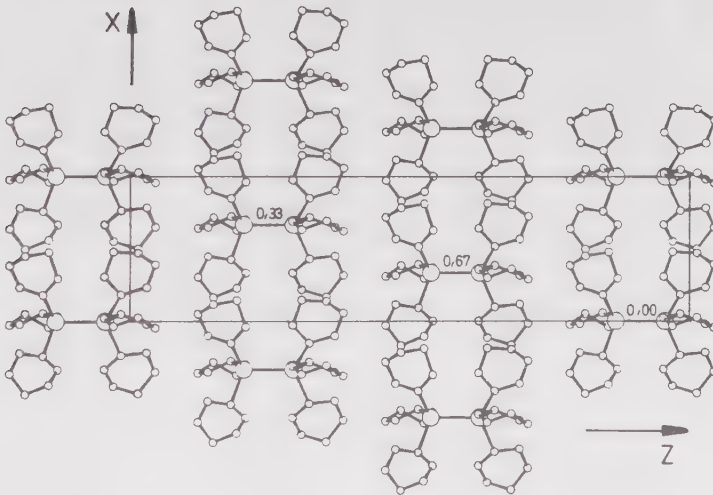


Abbildung 35: Kristallstruktur von $\text{Pb}_2(\text{c-Hex})_6$
(Projektion parallel zur y-Achse)

5.3.6. Octa-c-hexyltriplumban

Den folgenden Strukturbeschreibungen liegen die Parameter von Tabelle 38 zugrunde. Die c-Hex-Gruppen Nr. 3, 5 und 8 wurden mit vorgegebenen Pb-C- und C-C-Abständen verfeinert (225(4) und 152(3) pm).

Tabelle 38: Atomparameter von $Pb_3(c-Hex)_8$

Atom	X	Y	Z	U		
Pb1	0.8742(3)	0.3752(2)	0.3191(1)			
Pb2	0.9261(3)	0.2413(2)	0.2110(1)			
Pb3	1.0466(3)	0.0081(2)	0.2595(1)			
c-Hex1	C1	0.7715(67)	0.2920(55)	0.4146(34)	0.027(22)	
	C2	0.7146(66)	0.3805(55)	0.4613(34)	0.025(21)	
	C3	0.6616(87)	0.3017(72)	0.5124(46)	0.076(30)	
	C4	0.5337(69)	0.2812(57)	0.5552(35)	0.030(22)	
	C5	0.5948(68)	0.1993(56)	0.4622(36)	0.031(22)	
	C6	0.6647(76)	0.2540(62)	0.3522(39)	0.048(25)	
c-Hex2	C7	0.7427(66)	0.5438(52)	0.2528(32)	a)	
	C8	0.6137(80)	0.5445(64)	0.2571(39)	0.050(25)	
	C9	0.5236(97)	0.6702(81)	0.2667(51)	0.092(33)	
	C10	0.5833(80)	0.7285(61)	0.1921(39)	0.041(24)	
	C11	0.7023(87)	0.7350(67)	0.1595(41)	0.059(27)	
	C12	0.7932(62)	0.6043(52)	0.2223(33)	a)	
c-Hex3	C13	1.0494(38)	0.3999(43)	0.3475(24)	a)	
	C14	1.0274(57)	0.4953(48)	0.3874(33)	0.032(22)	
	C15	1.1493(57)	0.5113(61)	0.4593(33)	0.044(24)	
	C16	1.2636(70)	0.5090(56)	0.3504(36)	0.055(26)	
	C17	1.2859(57)	0.4044(52)	0.3192(35)	0.042(24)	
	C18	1.1546(50)	0.4199(50)	0.2293(27)	a)	
c-Hex4	C19	1.054(10)	0.3079(96)	0.1233(57)	0.119(46)	
	C20	1.1217(69)	0.2132(54)	0.2749(36)	0.033(22)	
	C21	1.2130(80)	0.2486(69)	0.3144(42)	0.059(27)	
	C22	1.2135(93)	0.3646(81)	0.2044(47)	0.036(33)	
	C23	1.1577(57)	0.4483(46)	0.0522(29)	a)	
	C24	1.0730(65)	0.4142(57)	0.1163(34)	0.023(21)	
c-Hex5	C25	0.7497(62)	0.2635(72)	0.1576(44)	0.083(32)	
	C26	0.722(11)	0.3738(79)	0.1059(54)	0.137(46)	
	C27	0.6249(98)	0.3609(99)	0.2023(55)	0.156(50)	
	C28	0.5147(83)	0.4091(72)	0.1144(47)	0.074(33)	
	C29	0.4930(95)	0.308(10)	0.1622(59)	0.218(69)	
	C30	0.6265(91)	0.233(13)	0.1543(75)	0.40(14)	
c-Hex6	C31	1.0692(94)	-0.0792(74)	0.1672(48)	0.077(31)	
	C32	0.9937(78)	-0.0659(62)	0.1337(40)	0.042(24)	
	C33	1.0675(80)	-0.1681(71)	0.3735(42)	0.060(27)	
	C34	1.2672(81)	-0.2480(70)	0.3935(42)	0.050(25)	
	C35	1.1748(94)	-0.2876(76)	0.1343(49)	0.053(32)	
	C36	1.1539(77)	-0.2187(63)	0.2016(46)	0.051(25)	
c-Hex7	C37	0.9258(97)	-0.0703(79)	0.3514(50)	0.082(32)	
	C38	0.8141(84)	-0.0834(68)	0.3232(44)	0.044(28)	
	C39	0.745(11)	-0.1472(98)	0.3523(63)	0.114(41)	
	C40	0.795(12)	-0.217(10)	0.4404(66)	0.123(43)	
	C41	0.9184(79)	-0.1871(64)	0.4723(41)	0.054(26)	
	C42	1.015(14)	-0.134(12)	0.4111(50)	0.176(56)	
c-Hex8	C43	1.2248(40)	0.0101(48)	0.2526(27)	a)	
	C44	1.2191(59)	0.0699(55)	0.3523(30)	0.039(23)	
	C45	1.3512(56)	0.0605(59)	0.3736(31)	0.048(24)	
	C46	1.4527(58)	0.0873(47)	0.3103(27)	a)	
	C47	1.4692(59)	0.0099(48)	0.2611(29)	a)	
	C48	1.3418(57)	0.0200(79)	0.2333(35)	0.101(36)	
Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pb1	0.046(2)	0.037(2)	0.037(2)	-0.006(1)	0.004(2)	-0.030(2)
Pb2	0.063(3)	0.041(2)	0.027(2)	-0.001(1)	-0.003(2)	-0.035(2)
Pb3	0.062(3)	0.046(2)	0.029(2)	0.003(1)	-0.004(2)	-0.042(2)

a) Wert von U kleiner als Standardabweichung daher Angabe nicht sinnvoll.

5.3.6.1. Molekülstruktur von $\text{Pb}_3(\text{c-Hex})_8$

Das $\text{Pb}_3(\text{c-Hex})_8$ -Molekül ist in Abbildung 36 wiedergegeben. Es handelt sich um das erste gezielt dargestellte und eindeutig nachgewiesene Triplumbanderivat.

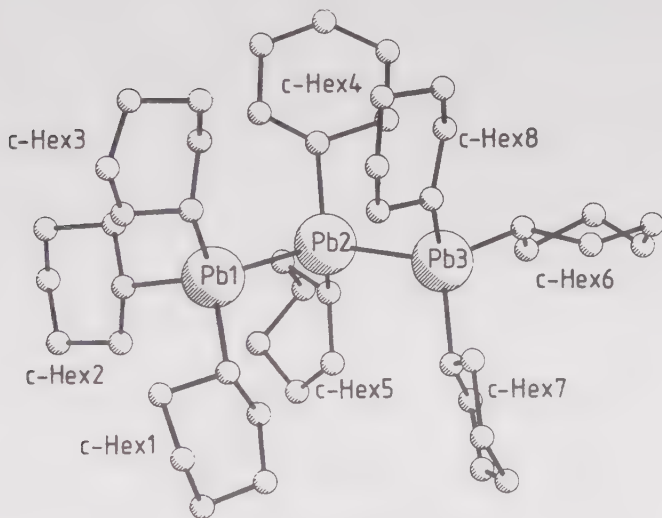


Abbildung 36: Das $\text{Pb}_3(\text{c-Hex})_8$ -Molekül

Aufgrund der begrenzten Zahl verwertbarer Intensitätsdaten (vgl. Kapitel 5.2.6) konnten die Parameter der C-Atome nur ungenau bestimmt werden, ihre Standardabweichungen liegen in der Größenordnung von 10 pm. Die geometrische Auswertung beschränkt sich daher auf das wesentlich besser bestimmte Pb_3 -Gerüst und solche C-Atome, die direkt daran gebunden sind (Abstände in Tabelle 39).

Ebenso wie bei $\text{Pb}_2(\text{c-Hex})_6$ ist der Pb-Pb-Bindungsabstand um etwa 3 pm (bei $\sigma = 0.5$ pm gerade noch signifikant) länger als bei Pb_2Ph_6 . Der Pb-Pb-Pb-Winkel zeigt mit $113.0(2)^\circ$ gegenüber dem Tetraederwert leichte Aufweitung, was bei dem recht sperrigen Substituenten c-Hex zu erwarten ist. Wie Tabelle 39 zeigt, sind die Standardabweichungen der Pb-C-Abstände zu groß, um aussagekräftige Vergleiche mit anderen Plumbanderivaten zu ermöglichen.

Tabelle 39: Bindungslängen mit
Standardabweichungen

Bindungslängen / pm	
Pb1-Pb2	289.2(6)
Pb2-Pb3	286.9(5)
Pb1-C1	227(7)
Pb1-C7	218(6)
Pb1-C13	217(5) ^{a)}
Pb2-C19	226(11)
Pb2-C25	223(8) ^{a)}
Pb3-C31	226(10)
Pb3-C37	242(10)
Pb3-C43	212(5) ^{a)}

a) Mit vorgegebener Länge 225(4) pm
verfeinert.

Die Pb-Pb-C- und C-Pb-C-Winkel liegen im Bereich zwischen 101° und 115° , jedoch erlaubt auch hier σ in der Größenordnung von 3° keine eindeutigen Aussagen, ob sterisch bedingte Deformationen auftreten.

Abbildung 37 zeigt die Kettenkonformation des Triplumbans.

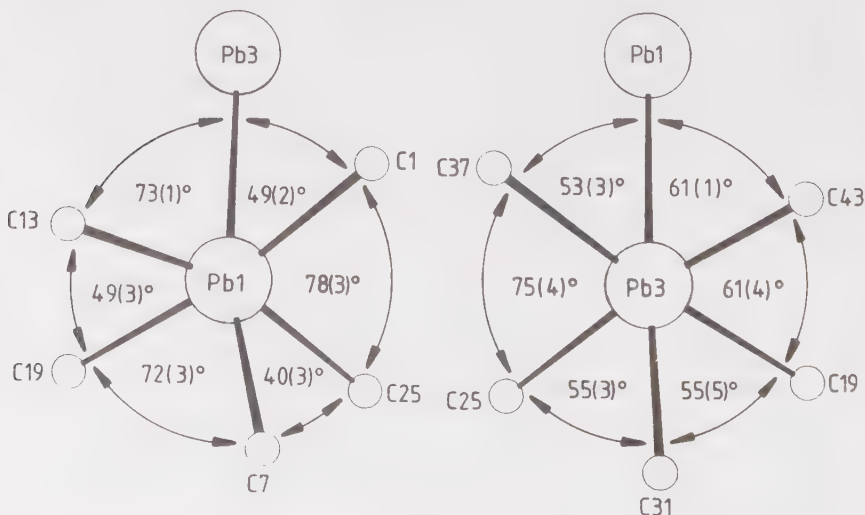


Abbildung 37: Analyse der Konformation um die Pb-Pb-Bindungs-
achsen anhand der C-Pb-Pb-R-Torsionswinkel
(R = Pb oder C)

Um die Pb3-Pb2-Achse treten mit Ausnahme des C25-Pb3-Pb2-C37-Torsionswinkels (-75°) keine signifikanten Abweichungen von der ideal gestaffelten Konformation (60°) auf. Dagegen ist um die Pb1-Pb2-Achse eine ähnliche Verdrehung wie bei $\text{Pb}_2(\text{c-Hex})_6$ zu beobachten, d.h. die Torsionswinkel sind bis herab zu 40° (C7-Pb1-Pb2-C25) verkleinert.

5.3.6.2. Kristallstruktur von $\text{Pb}_3(\text{c-Hex})_8$

In Abbildung 38 ist eine Projektion der Kristallstruktur senkrecht zur y,z-Achse wiedergegeben. Da die C-Atompositionen nur ungenau bestimmt werden konnten, wurden zur rechnerischen Analyse der Koordination die intermolekularen Pb-Pb-Abstände herangezogen. Als direkt benachbart werden solche Moleküle angesehen, zwischen denen Pb-Pb-Entfernungen unterhalb von 1100 pm auftreten.

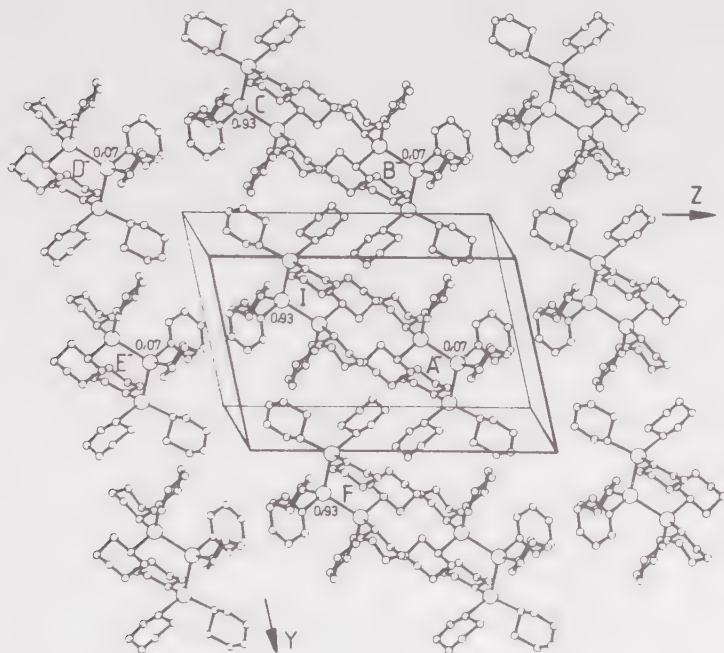


Abbildung 38: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Pb}_3(\text{c-Hex})_8$ mit eingezeichneter Elementarzelle (Projektion in die y,z-Ebene)

Das Molekül mit Kennzeichnung I innerhalb der eingezeichneten Elementarzelle in Abbildung 38 wird als Koordinationszentrum betrachtet. Es ist in gleicher Höhe ($x \approx 1.0$) von sechs Nachbarn A bis F umgeben, zu denen der jeweils kleinste Pb-Pb-Abstand 840 bis 1042 pm beträgt. Ober- und unterhalb ($\Delta x = +1$ oder -1 , Kennzeichnung entsprechend mit $+$ oder $-$) liegen fünf weitere Moleküle^{a)}, A^- , C^+ , F^- , I^+ und I^- , mit kleinstem Pb-Pb-Abstand 1002 bis 1058 pm zu I. Die Koordinationszahl beträgt also 11. In zweiter Koordinationssphäre folgen als nächste Molekel E^- und B^- mit 1266 und 1334 pm Abstand.

Während die untersuchten zweigliedrigen Pb-M-Kettenmoleküle und Pb_5Ph_{12} den metallischen Kugelpackungen ähnliche Anordnungen bevorzugen, zeigt das Triplumban mit seiner gestreckten Molekülstruktur keinen Kristallbau, der mit einfachen anorganischen Strukturtypen vergleichbar wäre.

a) Bezeichnung wie Nachbarmoleküle mit gleichen y,z-Koordinaten.

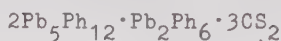
5.3.7. Mischphase $2 \text{Pb}_5\text{Ph}_{12} \cdot \text{Pb}_2\text{Ph}_6 \cdot 3 \text{CS}_2$

Tabelle 40 enthält die Atomparameter der geordneten kristallinen Mischphase $2\text{Pb}_5\text{Ph}_{12} \cdot \text{Pb}_2\text{Ph}_6 \cdot 3\text{CS}_2$. Jeweils die erste Ziffer nach dem Elementsymbol bezeichnet die Molekülnummer, sie wird nachfolgend stets mit n bezeichnet. Zuerst sind die Parameter der Pentaplumban-Molekeln ($n = 1$ bis 4) aufgeführt, dann Pb_2Ph_6 ($n = 5$ und 6 , C-Atome nicht angegeben) und CS_2 ($n = 7$ und 8).

Bei den Atomen der $\text{Pb}_5\text{Ph}_{12}$ -Moleküle gilt die Reihenfolge
 Zentralatom des Pb_5 -Tetraeders (Pbn1),
 äußeres Pb-Atom auf 3-zähliger Achse (Pbn2),
 äußeres Pb-Atom mit allgemeiner Lage (Pbn3),
 Ph-Gruppe an Pbn2 (Cn1 bis Cn6) und
 drei Ph-Gruppen an Pbn3 (Cn7 bis Cn24).

Aufgrund der speziellen Lage der Atome Pbn1 und Pbn2 sind bei ihnen neben x und y auch U_{23} und U_{13} keine Variablen¹¹⁶⁾. Daher werden sie ohne Standardabweichungen angegeben, ebenso die auf 0.08 fixierten isotropen U einiger C-Atome. Oft nehmen die Temperaturparameter auch ungewöhnlich kleine Werte an, was erfahrungsgemäß durch eine leichte Verfälschung der Lageparameter bei vorgegebenen Pb-Ph-Abständen hervorgerufen wird. Da dies mit Sicherheit physikalisch nicht sinnvoll ist, werden solche U in Tabelle 40 nicht angegeben.

Tabelle 40: Atomparameter der Mischphase



Atom	X	Y	Z	U
Pb11	0.00300	0.00000	0.00000	
Pb12	0.00300	0.00000	-0.1074(3)	
Pb13	0.1039(3)	0.1567(3)	0.0361(4)	
Ph11	C11 0.0267(48)	0.0696(47)	-0.1736(27)	0.0800
	C12 0.0914(48)	0.0610(47)	-0.1905(27)	0.0800
	C13 0.1660(48)	0.1269(47)	-0.1912(27)	0.0800
	C14 0.1760(48)	0.2003(47)	-0.1800(27)	0.0800
	C15 0.1113(48)	0.2078(47)	-0.1631(27)	0.0800
	C16 0.0367(48)	0.1420(47)	-0.1674(27)	0.0800
Ph12	C17 0.0992(52)	0.1669(45)	0.1190(11)	a)
	C18 0.0940(52)	0.2244(45)	0.1459(11)	0.046(44)
	C19 0.1031(52)	0.2280(45)	0.1571(11)	0.030(28)
	C110 0.1174(52)	0.1740(45)	0.2214(11)	0.034(26)
	C111 0.1225(52)	0.1165(45)	0.1644(11)	a)
	C112 0.1134(52)	0.1130(45)	0.1432(11)	0.102(66)
Ph13	C113 0.2220(30)	0.1969(64)	0.0014(35)	0.105(63)
	C114 0.2279(30)	0.2027(64)	-0.0499(35)	a)
	C115 0.2999(30)	0.2281(64)	-0.0728(35)	0.111(61)
	C116 0.3661(30)	0.2478(64)	-0.0443(35)	0.050(35)
	C117 0.3603(30)	0.2420(64)	0.0700(35)	0.072(62)
	C118 0.2882(30)	0.2166(64)	0.0298(35)	a)
Ph14	C119 0.0666(35)	0.2339(32)	0.0079(30)	a)
	C120 -0.0126(35)	0.2159(32)	0.0036(30)	a)
	C121 -0.0356(35)	0.2698(32)	-0.0093(30)	0.056(34)
	C122 0.0205(35)	0.3477(32)	-0.0180(30)	0.061(32)
	C123 0.0998(35)	0.3716(32)	-0.0137(30)	0.028(35)
	C124 0.1228(35)	0.3178(32)	-0.0007(30)	a)
Pb21	0.00300	0.00000	0.5026(5)	
Pb22	0.00300	0.00000	0.3553(5)	
Pb23	0.0603(3)	0.1614(3)	0.5123(4)	
Ph21	C21 0.1072(35)	0.0578(61)	0.3477(32)	0.0800
	C22 0.1258(35)	-0.0135(61)	0.3465(32)	0.0800
	C23 0.1711(35)	-0.0176(61)	0.3617(32)	0.0800
	C24 0.2378(35)	0.0494(61)	0.3782(32)	0.0800
	C25 0.2393(35)	0.1208(61)	0.3794(32)	0.0800
	C26 0.1740(35)	0.1250(61)	0.3541(32)	0.0800
Ph22	C27 0.0403(42)	0.1427(45)	0.6146(11)	0.059(28)
	C28 -0.0172(42)	0.0879(45)	0.6458(11)	a)
	C29 -0.0122(42)	0.1010(45)	0.6566(11)	a)
	C210 0.0501(42)	0.1689(45)	0.7162(11)	0.078(56)
	C211 0.1077(42)	0.2236(45)	0.6850(11)	0.029(28)
	C212 0.1023(42)	0.2105(45)	0.6342(11)	0.054(36)
Ph23	C213 -0.0233(29)	0.2025(34)	0.5030(19)	a)
	C214 -0.0314(29)	0.2051(34)	0.4570(19)	a)
	C215 -0.0777(29)	0.2336(34)	0.4375(19)	0.030(27)
	C216 -0.1160(29)	0.2594(34)	0.4690(19)	a)
	C217 -0.1080(29)	0.2567(34)	0.5001(19)	0.049(32)
	C218 -0.0616(29)	0.2282(34)	0.5396(19)	a)
Ph24	C219 0.1807(32)	0.2622(46)	0.5185(41)	0.0800
	C220 0.2369(32)	0.2391(46)	0.5192(41)	0.0800
	C221 0.3054(32)	0.2802(46)	0.4517(41)	0.0900
	C222 0.3178(32)	0.3445(46)	0.4435(41)	0.0800
	C223 0.2616(32)	0.3677(46)	0.4627(41)	0.0800
	C224 0.1931(32)	0.3265(46)	0.4502(41)	0.0800
Pb31	0.66667	0.33333	0.1478(2)	
Pb32	0.66667	0.33333	0.2547(3)	
Pb33	0.8236(3)	0.3851(4)	0.1150(4)	
Ph31	C31 0.5919(25)	0.2115(17)	0.2815(20)	a)
	C32 0.5278(25)	0.1954(17)	0.3113(20)	a)
	C33 0.4749(25)	0.1184(17)	0.3247(20)	a)
	C34 0.4859(25)	0.0576(17)	0.3534(20)	0.045(27)
	C35 0.5500(25)	0.0738(17)	0.2786(20)	0.051(35)
	C36 0.6029(25)	0.1507(17)	0.2652(20)	a)

a) Wert von U kleiner als Standardabweichung daher Angabe nicht sinnvoll.

Tabelle 40 (Fortsetzung)

Atom	X	Y	Z	U
Ph32	C37 0.8199(37) C38 0.8849(37) C39 0.8893(37) C310 0.8267(37) C311 0.7617(37) C312 0.7583(37)	0.3793(41) 0.4349(41) 0.4285(41) 0.3665(41) 0.3109(41) 0.3173(41)	0.0318(11) 0.0056(11) -0.0454(11) -0.0764(11) -0.0442(11) 0.0069(11)	a) a) a) a) 0.12(10) 0.032(31)
Ph33	C313 0.8736(45) C314 0.9019(45) C315 0.9352(45) C316 0.9432(45) C317 0.9118(45) C318 0.8785(45)	0.3123(41) 0.2782(41) 0.2351(41) 0.2261(41) 0.2602(41) 0.3034(41)	0.1421(28) 0.1090(28) 0.1267(28) 0.1775(28) 0.2105(28) 0.1928(28)	a) 0.19(12) 0.041(29) 0.024(23) 0.061(46) 0.056(35)
Ph34	C319 0.9203(48) C320 0.9047(48) C321 0.9512(48) C322 1.0132(48) C323 1.0238(48) C324 0.9823(48)	0.5088(27) 0.5695(27) 0.6301(27) 0.6301(27) 0.5693(27) 0.5087(27)	0.1073(39) 0.1151(39) 0.1475(39) 0.1722(39) 0.1444(39) 0.1320(39)	0.0800 0.0800 0.0800 0.0800 0.0800 0.0800
Pb41	0.66667	0.33333	0.6504(4)	
Pb42	0.66667	0.33333	0.7572(5)	
Pb43	0.8191(3)	0.4418(3)	0.6107(4)	
Ph41	C41 0.6259(31) C42 0.6712(31) C43 0.6457(31) C44 0.5749(31) C45 0.5296(31) C46 0.5551(31)	0.2111(19) 0.1968(19) 0.1208(19) 0.0591(19) 0.0734(19) 0.1494(19)	0.7829(21) 0.8162(21) 0.8325(21) 0.8155(21) 0.7822(21) 0.7659(21)	a) a) a) 0.049(33) 0.068(48) 0.062(42)
Ph42	C47 0.8297(47) C48 0.8952(47) C49 0.8981(47) C410 0.8354(47) C411 0.7679(47) C412 0.7670(47)	0.4404(45) 0.4511(45) 0.4600(45) 0.4581(45) 0.4474(45) 0.4385(45)	0.5280(11) 0.5018(11) 0.4506(11) 0.4256(11) 0.4517(11) 0.5029(11)	a) 0.079(59) 0.072(48) a) 0.110(66) 0.14(12)
Ph43	C413 0.8771(64) C414 0.8565(64) C415 0.8679(64) C416 0.9000(64) C417 0.9236(64) C418 0.9092(64)	0.5597(35) 0.5223(35) 0.5657(35) 0.6466(35) 0.6840(35) 0.6405(35)	0.6473(37) 0.6530(37) 0.7360(37) 0.7332(37) 0.6874(37) 0.6444(37)	0.0800 0.0800 0.0800 0.0800 0.0800 0.0800
Ph44	C419 0.9006(27) C420 0.8830(27) C421 0.9378(27) C422 1.0162(27) C423 1.0367(27) C424 0.9789(27)	0.3997(32) 0.3225(32) 0.3041(32) 0.3630(32) 0.4402(32) 0.4586(32)	0.6356(26) 0.6458(26) 0.6574(26) 0.6588(26) 0.6436(26) 0.6370(26)	0.024(23) 0.025(23) 0.079(48) 0.082(55) 0.032(29) a)
Pb51	0.33333	0.66667	0.1311(10)	
Pb52	0.33333	0.66667	0.0252(10)	
Pb61	0.33333	0.66667	0.6329(10)	
Pb62	0.33333	0.66667	0.5268(10)	
S71	0.7271(46)	0.6168(48)	0.8721(33)	0.142(26)
S72	0.7879(44)	0.7119(44)	0.7730(31)	0.124(25)
C71	0.7563(53)	0.6553(54)	0.8248(37)	0.027(21)
S81	0.7431(44)	0.0882(48)	0.3804(33)	0.142(27)
S82	0.7647(82)	0.1238(90)	0.2780(56)	0.270(56)
C81	0.7480(73)	0.1267(72)	0.3297(51)	0.042(31)

a) Wert von U kleiner als Standardabweichung, daher Angabe nicht sinnvoll.

Tabelle 40 (Fortsetzung)

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pb11	0.0333(9)	0.0333(9)	0.022(1)	0.0000	0.0000	0.0166(4)
Pb12	0.042(1)	0.042(1)	0.028(1)	0.0000	0.0000	0.0213(5)
Pb13	0.032(3)	0.041(4)	0.022(4)	-0.012(3)	0.006(3)	0.017(3)
Pb21	0.0333(9)	0.0333(9)	0.022(1)	0.0000	0.0000	0.0166(4)
Pb22	0.042(1)	0.042(1)	0.028(1)	0.0000	0.0000	0.0213(5)
Pb23	0.017(2)	0.033(3)	0.031(3)	0.001(1)	0.010(2)	0.008(2)
Pb31	0.0333(9)	0.0333(9)	0.022(1)	0.0000	0.0000	0.0166(4)
Pb32	0.042(1)	0.042(1)	0.028(1)	0.0000	0.0000	0.0213(5)
Pb33	0.030(4)	0.050(4)	0.052(5)	-0.006(3)	-0.003(3)	0.014(3)
Pb41	0.0333(9)	0.0333(9)	0.022(1)	0.0000	0.0000	0.0166(4)
Pb42	0.042(1)	0.042(1)	0.028(1)	0.0000	0.0000	0.0213(5)
Pb43	0.025(2)	0.038(3)	0.030(3)	0.001(1)	-0.004(2)	0.020(2)
Pb51	0.127(3)	0.127(3)	0.142(8)	0.0000	0.0000	0.063(1)
Pb52	0.127(3)	0.127(3)	0.142(8)	0.0000	0.0000	0.063(1)
Pb61	0.127(3)	0.127(3)	0.142(8)	0.0000	0.0000	0.063(1)
Pb62	0.127(3)	0.127(3)	0.142(8)	0.0000	0.0000	0.063(1)

5.3.7.1. Molekülstrukturen der Mischphase



Wegen starker Korrelationen konnten die Lageparameter beim Verfeinern nicht als völlig unabhängige Variablen behandelt werden. Neben der üblichen Vorgabe der Ph-Gruppen als starre regelmäßige Sechsecke wurden vergleichbare Pb-Pb- und Pb-C-Bindungsabstände als eine einzige, für mehrere Moleküle identische Variable verfeinert. Es ergaben sich folgende Endwerte:

Pb-Pb-Bindungslängen:

$\text{Pb}(\text{PbPh}_3)_4$ 289.6(4) pm

Pb_2Ph_6 287.0(1.9) pm

Pb-C-Bindungslängen:

$\text{Pb}(\text{PbPh}_3)_4$ 225(1) pm

Für die Pb_2Ph_6 -Moleküle konnten die C-Atompositionen nicht zuverlässig bestimmt werden.

Der Mittelwert der Pb-Pb-Pb-Bindungswinkel in den Pb_5 -Tetraedern entspricht mit 109.4° dem Idealfall, die maximale Abweichung des Einzelwertes beträgt 3° (σ des Einzelwertes 0.3°). Es handelt sich dabei vermutlich um keine

reale Winkeldeformation, sondern um eine rechnerische Verfälschung durch Korrelationen und die Vorgabe der Bindungsabstände. Teilweise beträchtliche Abweichungen vom Idealwert 120° bei den Pb-C-C-Winkeln (bis zu 30°) zeigen, daß die C-Atompositionen in Tabelle 40 nur als grobe Näherungen anzusehen sind (σ der Lageparameter im Bereich 10 pm). Winkeldeformationen durch intramolekulare $\text{Ph}\cdots\text{Pb}$ -Abstoßung kann man wegen der großen Abstände im zentralen Pb_5 -Gerüst ausschließen.

In den CS_2 -Molekülen liegen die C-S-Abstände zwischen 142 und 171 pm (σ um 15 pm), mit reinen CS_2 -Einkristallen wurden 155.9(3) pm bestimmt¹¹⁵⁾. Zusammen mit den großen Temperaturparametern der S-Atome lassen diese schlecht definierten Abstandswerte vermuten, daß die Positionen der CS_2 -Moleküle ähnlich wie Pb_2Ph_6 im Kristallgitter eine gewisse Schwanungsbreite aufweisen.

Geometrische Berechnungen ergaben, daß Molekül 4 die geringsten Verzerrungen bei der Anordnung der Ph-Gruppen zeigt, daher soll es als Beispiel für ein $\text{Pb}(\text{PbPh}_3)_4$ -Molekül näher beschrieben werden^{a)}. Es ist in Abbildung 39 als Kalotten-Plot wiedergegeben. Diese Darstellungsform wurde gewählt,

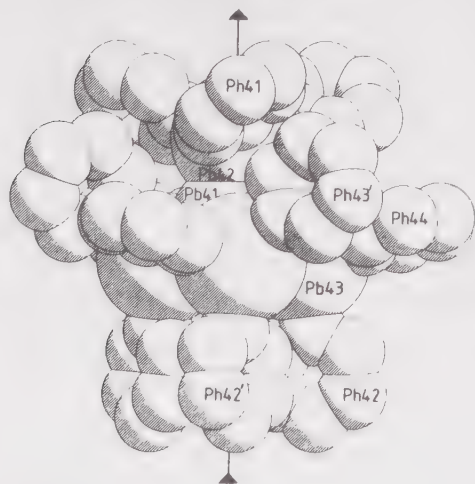


Abbildung 39:
Kalotten-Plot von
Molekül 4 mit ein-
gezeichneter 3-
zähliger Drehachse

a) Wegen der Ungenauigkeit der C-Atomlagen kann nur eine überwiegend qualitative Beschreibung gegeben werden. Auf die Tabellierung geometrischer Daten wird verzichtet.

weil das bisher verwendete Kugel-Stab-Modell hier durch Überlagerung zahlreicher Bindungslinien sehr unübersichtlich wird. Die raumerfüllende Darstellung veranschaulicht auch gut die angenäherte Kugelgestalt des Moleküls, die beim Aufbau der Kristallstruktur einen wesentlichen Einfluß haben dürfte (Kugelpackungs-Modell, siehe nächstes Kapitel).

An beiden symmetrieunabhängigen PbPh_3 -Gruppen weisen die Ph-Gruppen propellerartige Verdrillung auf. Der Pb-Pb-C-C-Torsionswinkel beträgt für Ph41 etwa -55° , für Ph42, Ph43 und Ph44 liegt er um $+40^\circ$ (σ um 6°). Phenylgruppen-Flächen benachbarter PbPh_3 -Gruppen stehen angenähert senkrecht aufeinander (vgl. Abbildung 39, Normalenwinkel: Ph41-Ph43' $75(5)^\circ$, Ph43'-Ph44 $88(3)^\circ$, Ph42-Ph42' $119(4)^\circ$).

Abbildung 40 veranschaulicht die Konformation um die Pb-Pb-Bindungen.

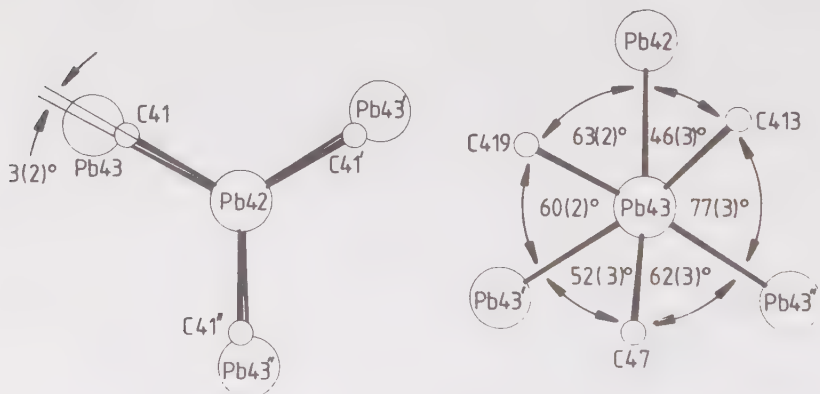


Abbildung 40: Darstellung der Konformation um die Pb-Pb-Bindungen anhand der Pb-Pb-Pb-C-Torsionswinkel

Um Pb41-Pb42 (Bindungsachse identisch mit 3-zähliger Drehachse) liegt ekliptische, um Pb41-Pb43 dagegen gestaffelte Konformation vor.

Für die C-Pb-C-Bindungswinkel ergeben sich Werte von 99° bis 117° , die jedoch bei Standardabweichungen von 3 bis 4° keine eindeutigen Aussagen über mögliche Deformationen der Tetraederwinkel zulassen.

5.3.7.2. Kristallstruktur von $2 \text{ Pb}_5\text{Ph}_{12} \cdot \text{Pb}_2\text{Ph}_6 \cdot 3 \text{ CS}_2$

Abbildung 41 zeigt eine Elementarzelle der geordneten Mischphase. Die 3-zähligen Achsen mit $(x, y) = (1/3, 2/3)$ und $(2/3, 1/3)$ sowie die Grenzen der beiden Hälften der Überstruktur (Höhe $z = 0.5$) sind gestrichelt wiedergegeben.

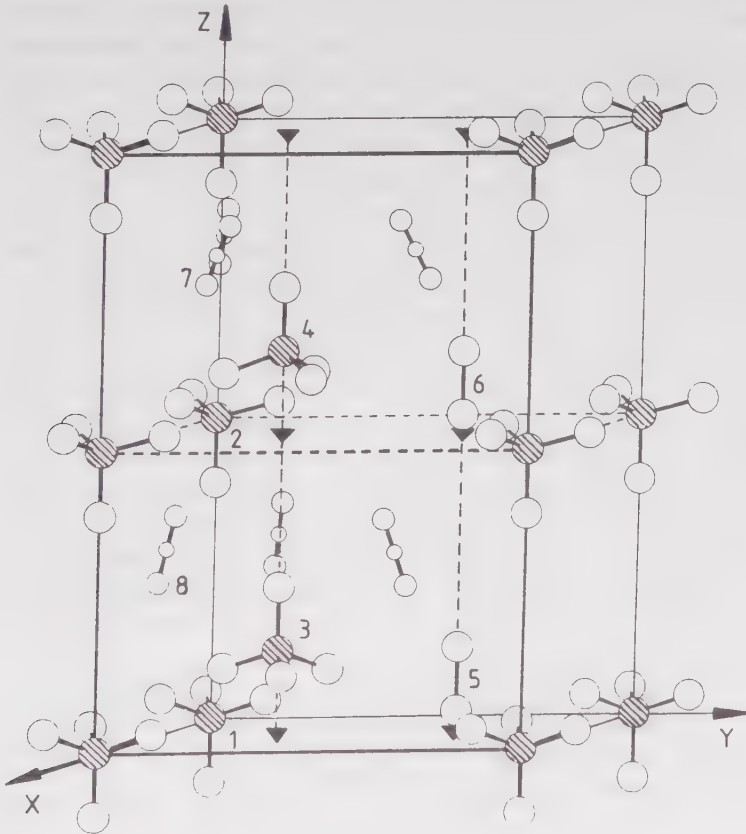


Abbildung 41: Pb-Atome und CS_2 -Moleküle in der Elementarzelle von $2\text{Pb}_5\text{Ph}_{12} \cdot \text{Pb}_2\text{Ph}_6 \cdot 3\text{CS}_2$ (Molekülnummern wie in Tabelle 40)

Im wesentlichen unterscheiden sich die beiden Halbzellen durch eine Verdrehung der Tetraeder in Höhe $z = 0.5$ gegenüber denen mit $z = 0.0$ (Torsionswinkel: $\text{Pb13-Pb11} \cdots \text{Pb21-Pb23} -19.0(2)^\circ$, $\text{Pb33-Pb31} \cdots \text{Pb41-Pb43} -24.8(2)^\circ$).

Offenbar bedingt durch den kugeligen Aufbau der Pentaplumban-Moleküle ergibt sich eine große Ähnlichkeit zu den anorganischen Schichtstrukturen, die als CdI_2 - oder PbI_2 -Typen bezeichnet werden. Die Pb_5 -Tetraeder sind wie die Metallatome einer hexagonal dichtesten Kugelpackung in der Schichtfolge a, b, a, b (Moleküle 1, 3, 2, 4) angeordnet (entspricht den I^- -Ionen in PbI_2). In Abbildung 41 ist dies durch Schraffur der Zentralatome verdeutlicht. In den Oktaederlücken zwischen den Molekül-Schichten 1 und 3 sowie 2 und 4 sitzen die Diplumbanmoleküle 5 und 6 (entspricht Pb^{2+} in PbI_2). Zwischen den Pb_5 -Schichten 3 und 2 befinden sich ebenso wie zwischen 4 und 1 (bei $z = 1$) keine Pb_2 -Gruppierungen. Dennoch ist ihr Abstand analog zur PbI_2 -Struktur der größere. Dort ist dafür die negative Partialladung der benachbarten I^- -Schichten verantwortlich, hier ist eine Schicht Kristall- CS_2 eingelagert. Ein Vergleich mit der Zellgeometrie der hexagonal dichtesten Kugelpackung zeigt eine deutliche Stauchung bei den Halbzellen ($z = 0.0$ bis 0.5 und 0.5 bis 1.0) der bleiorganischen Mischphase. Das Verhältnis $(c/2)/a$ beträgt hier lediglich 0.686 , bei der hexagonal dichtesten Kugelpackung dagegen $c/a = \sqrt{8/3} = 1.633$. Dies äußert sich beispielsweise darin, daß die Moleküle 1, 2, 3 und 4 mit ihren symmetrieäquivalenten Nachbarn in der gleichen x,y-Ebene keinen direkten Kontakt besitzen. Die Diplumbanmoleküle sind im Gegensatz zu den Pb^{2+} -Ionen in PbI_2 nicht kugelsymmetrisch, sondern länglich mit größter Ausdehnung in z-Richtung. Daher ragen sie in die Schichten der der Pb_5 -Tetraeder hinein und drängen sie auseinander.

Für die oktaedrische Koordination um die Pb_2Ph_6 -Moleküle ergibt sich daraus eine Vergrößerung der Dreiecksflächen, die senkrecht zur z-Achse stehen. Der Oktaeder geht in ein abgeflachtes trigonales Antiprisma gemäß Abbildung 42 über.

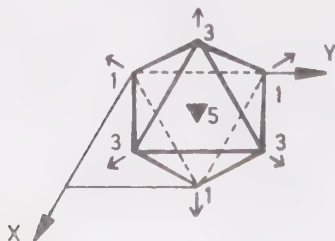


Abbildung 42:

Projektion der Elementarzelle in die x,y-Ebene mit Koordinationsoktaeder um Pb_2Ph_6 -Molekül 5 (Verzerrungsrichtung durch Pfeile angedeutet)

Die Zentrenabstände der Pb_5 -Tetraeder betragen 1208 pm für die Moleküle 1-3 und 1975 pm für 3-3.

Da die Positionen der C-Atome nur unvollständig und wenig genau bestimmt werden konnten, wurden zur rechnerischen Analyse der Koordinationssphären wieder die intermolekularen Pb-Pb-Abstände herangezogen. Sind sie geringer als 1250 pm, werden die zugehörigen Moleküle als direkt benachbart angesehen.

Pentaplumban-Molekül 1 mit Zentrum bei (0, 0, 0) hat folgende Koordinationssphäre:

3×Pentaplumban-Molekül 3: $(2/3, 1/3, 0.15)$, $(-1/3, 1/3, 0.15)$,
 $(-1/3, -2/3, 0.15)$; 900 pm Pb...Pb-Mindestabstand

3×Diplumban-Molekül 5: $(1/3, 2/3, 0.08)$, $(-2/3, -1/3, 0.08)$
 $(1/3, -1/3, 0.08)$; 870 pm

1×Pentaplumban-Molekül 2: (0, 0, 0.50); 1010 pm

3×Pentaplumban-Molekül 4: $(2/3, 1/3, -0.35)$, $(-1/3, 1/3, -0.35)$,
 $(-1/3, -2/3, -0.35)$; 1200 pm

Für Pentaplumban-Molekül 3 mit Zentrum bei $(2/3, 1/3, 0.15)$ ergibt sich:

3×Pentaplumban-Molekül 1: (0, 0, 0), (1, 0, 0), (1, 1, 0);
 900 pm

3×Diplumban-Molekül 5: $(1/3, 2/3, 0.08)$, $(1/3, -1/3, 0.08)$,
 $(4/3, 2/3, 0.08)$; 870 pm

1×Pentaplumban-Molekül 4: $(2/3, 1/3, 0.65)$; 1000 pm

3×Pentaplumban-Molekül 2: (0, 0, 0.50), (1, 0, 0.50),
 (1, 1, 0.50); 1200 pm

Die Pb_5Ph_{12} -Molekeln besitzen also als nächste Nachbarn drei Pentaplumban- und drei Diplumban-Moleküle (I^- in PbI_2 : $3 \times I^-$ und $3 \times Pb^{2+}$). Durch die Stauchung der Elementarzelle besteht noch zu vier weiteren Molekülen in $\pm z$ -Richtung direkter Kontakt, der durch die dazwischenliegenden CS_2 -Schichten nicht völlig abgeschirmt wird.

Diplumban-Molekül 5 mit Zentrum in $(1/3, 2/3, 0.08)$ besitzt folgende Koordinationssphäre:

3×Pentaplumban-Molekül 1: (0, 0, 0), (1, 1, 0), (0, 1, 0);
 870 pm Pb...Pb-Mindestabstand

3×Pentaplumban-Molekül 3: $(2/3, 1/3, 0.15)$, $(1/3, 4/3, 0.15)$,
 $(-1/3, 1/3, 0.15)$; 870 pm

2xDiplumban-Molekül 6: $(1/3, 2/3, 0.58), (1/3, 2/3, -0.42);$
1060 pm

Die Pentaplumban-Moleküle 1 und 3 bilden also mit ihren Zentren die sechs Ecken des bereits beschriebenen verzerrten Oktaeders. Durch die Stauchung in z-Richtung kommt es zusätzlich zur Annäherung der um $\pm c/2$ versetzten Pb_2Ph_6 -Molekeln. Direkten Kontakt zum Kristall- CS_2 zeigen nur die Pb_5Ph_{12} - (kleinste Pb...S-Abstände 610 pm), nicht aber die Pb_2Ph_6 -Moleküle (Pb...S-Abstände >910 pm).

Die beschriebenen Koordinationsverhältnisse in der Halbzelle $z = 0.0$ bis 0.5 treffen völlig analog für die um $c/2$ versetzten Moleküle zu. Daher erübrigt sich eine gesonderte Beschreibung der Elementarzelle im Bereich $z = 0.5$ bis 1.0 .

5.4. Vergleich der Strukturdaten

Von den sieben röntgenographisch untersuchten Produkten waren vier reine Bleiorganyle, drei enthielten jeweils ein weiteres (Halb-)Metall der 4. Hauptgruppe. Folgende M-M-Bindungsabstände wurden bestimmt:

Si-Si	251.9(4) pm ^{a)}
Ge-Pb	262.3(5) pm
Sn-Pb	280.9(2) pm und 284.8(2) pm ^{a)}
Pb-Pb	283(2) pm bis 289.6(4) pm

Die Streubreite der Pb-Pb-Bindungslänge von 7 pm ist auf Substituentenabhängigkeit zurückzuführen. Diplumbanmoleküle mit Ph- bzw. p-Tol-Substitution (1 Molekül in $\text{Pb}_2\text{Ph}_6 \cdot \text{Si}_2\text{Ph}_6$, 2 Moleküle in $\text{Pb}_2\text{Ph}_3(\text{p-Tol})_3$) ergeben im Mittel einen Wert von 284.5 pm, der mit dem von PREUT et al.³⁶⁾ gefundenen Abstand in reinem Pb_2Ph_6 übereinstimmt. Voluminösere Substituenten wie c-Hex oder PbR_3 (in $\text{Pb}_2(\text{c-Hex})_6$, $\text{Pb}_3(\text{c-Hex})_8$ und $\text{Pb}(\text{PbPh}_3)_4$) führen zu einer Vergrößerung des Pb-Pb-Abstandes auf 288.0 pm (Mittelwert). Dies ist mit einer Farbvertiefung zu gelb oder rot verbunden, d.h. die Absorptionsbande des Pb_2 -Gerüsts im nahen UV-Bereich (vgl. Kapitel 1.2.3 und 4.6) wandert zu größeren Wellenlängen.

Die Substituenten der ethan- und propan-analogen Metallketten zeigen durchweg gestaffelte Konformation um die M-M-Bindung. Bei aromatischem R beträgt die maximale Abweichung 4° vom Idealwert 60° des R-M-M-R-Torsionswinkels. Cyclohexyl als Substituent verursacht dagegen Abweichungen bis zu 25°, was vermutlich auf den nicht-planaren voluminöseren Bau zurückzuführen ist. Einmal ekliptische und dreimal gestaffelte Konformation wird im neopentan-analogen $\text{Pb}_5\text{Ph}_{12}$ beobachtet. In den MR_3 -Gruppen (R = Ph oder p-Tol) zeigen die ebenen aromatischen Substituenten bevorzugt propellerartige Verdrillung gemäß dem Prinzip von MISLOW¹¹³⁾¹¹⁷⁾. Das bedeutet, die M-M-C-C-Torsionswinkel haben gleiches Vorzeichen und Beträge, die etwa in der Mitte zwischen 0 und 90° liegen. Als Ober-

a) Vermutlich etwas zu groß bestimmt, vgl. Kapitel 5.3.3.1 für Si-Si und 5.3.1.1 für Pb-Sn.

grenze wurden 75° beobachtet. In einigen Fällen unterschreitet der Torsionswinkel 10° , die Ebene des aromatischen C_6 -Ringes liegt also praktisch parallel zur M-M-Achse. Man kann dies anschaulich als "Schaufelrad-Anordnung"¹⁰⁴⁾ bezeichnen. Sie wird bei folgenden Strukturen beobachtet: $Ph_3Pb-SnPh_3$ (nur Molekül 2), $Pb_2Ph_6 \cdot Si_2Ph_6$ (nur Pb_2Ph_6 -Molekül) und $Pb_2Ph_3(p-Tol)_3$ (nur Molekül 2). An einer MR_3 -Gruppe nehmen dabei zwei Substituenten Schaufelrad-Anordnung ein, der dritte zeigt propellerflügelartigen Verdrillungswinkel. Zwei chemisch gleichartige, aber symmetrieeunabhängige Moleküle im selben Kristall können sich in der Verdrillung der Ph-Gruppen deutlich unterscheiden. Offenbar bestehen bei MR_3 -Gruppen mit großem Zentralatom ($M = Pb$ oder Sn) kaum intramolekulare Energie-Barrieren, die Rotation um die M-C-Bindung stärker behindern. Die Substituenten können daher ihre Verdrillungswinkel zugunsten einer optimalen Packung im Kristallgitter weitgehend variieren.

Bei den Ph- und c-Hex-substituierten ethan-analogen Molekülen beträgt die Koordinationszahl 12, ihre Packungsdichte ist also den metallischen Kugelpackungen vergleichbar. Die Mischphase $2Pb_5Ph_{12} \cdot Pb_2Ph_6 \cdot 3CS_2$ gleicht der PbI_2 -Struktur (CdI_2 -Struktur), wobei die Pentaplumban-Moleküle eine Mg-Typ-ähnliche Packung ausbilden. Nicht vergleichbar damit sind die Kristallstrukturen von $Pb_2Ph_3(p-Tol)_3$ (Koordinationszahl 14) und $Pb_3(c-Hex)_8$ (11), deren Molekülformen deutlich von der Kugelgestalt abweichen.

6. Zusammenfassung

=====

Mittels Umsetzung von R'_3PbLi oder R_3SiLi mit metallorganischen Halogeniden wurden Synthesereaktionen für drei verschiedene Verbindungstypen untersucht:

- I. Bleiorganyle mit Pb-Sn-, Pb-Ge- und Pb-Si-Bindung
- II. Asymmetrisch substituierte Diplumbane vom Typ
 $R_3Pb-PbR'_3$
- III. Triplumbane

Die Knüpfung von Pb-Sn- und Pb-Ge-Bindungen gelang bei Luft- und H_2O -Ausschluß problemlos. Dagegen führten Darstellungsversuche für $Ph_3Pb-SiPh_3$ zu der geordneten kristallinen Mischphase $Pb_2Ph_6 \cdot Si_2Ph_6$.

Asymmetrische Diplumbane wurden isoliert, wenn R und R' Phenyl-derivate waren; Produkte mit gemischter aromatisch-aliphatischer Substitution sind offenbar nicht stabil.

Als erste Triplumbane wurden die roten Cyclohexyl- und o-Tolyl-Derivate hergestellt.

Bei allen Umsetzungen tritt als Nebenreaktion ein nukleophiler Angriff von R_3PbLi bzw. R_3SiLi auf das Produkt ein. Er führt zur Spaltung bereits gebildeter Metall-Metall-Bindungen und kann bei manchen Umsetzungen dominierend werden. Die gewonnenen Produkte wurden durch Massen-, Schwingungs- und NMR-Spektroskopie charakterisiert. ^{13}C - und ^{207}Pb -NMR-Spektren der asymmetrischen Diplumbane weisen auf einen Substituentenaustausch zwischen den Pb-Atomen hin.

Röntgenstrukturanalysen ergaben bei $Ph_3Pb-SnPh_3$ und $Ph_3Pb-GePh_3$ statistische Verteilung zweier um 180° verdrehter Pb-M-Orientierungen und enge Verwandtschaft im Kristallbau zu $Ph_3Sn-SnPh_3$ und $Ph_3Ge-GePh_3$. Trotz ihrer Zersetzlichkeit konnten die Strukturen von $Pb_2(c-Hex)_6$, $Pb_3(c-Hex)_8$ und $Pb(PbPh_3)_4$ röntgenographisch bewiesen werden. Das tetraedrisch gebaute $Pb(PbPh_3)_4$ -Molekül bildet bei $-35^\circ C$ in CS_2 eine geordnete Mischphase mit Pb_2Ph_6 und dem Lösungsmittel. Der Kristallbau gleicht der PbI_2 - bzw. CdI_2 -Struktur, wenn man sich die I^- -Positionen mit den nahezu kugelförmigen $Pb(PbPh_3)_4^-$ und die Pb^{2+} -Lagen mit Pb_2Ph_6 -Molekülen besetzt denkt.

7. Literaturverzeichnis

- =====
- 1) C. LÖWIG, Liebigs Ann. Chem. 88, 318 (1853); J. Prakt. Chem. 60, 304 (1853).
 - 2) H. GILMAN, W. H. ATWELL u. F. K. CARTLEDGE, Adv. Organometal. Chem. 4, 1, Academic Press, London 1966.
 - 3) E. KRAUSE u. A. GROSSE, Die Chemie der Metall-organischen Verbindungen, Borntraeger, Berlin 1937.
 - 4) E. KRAUSE u. M. SCHMITZ, Ber. dt. chem. Ges. 52, 2165 (1919).
 - 5) E. KRAUSE, Ber. dt. chem. Ges. 54, 2060 (1921).
 - 6) W. DRENTH, L. C. WILLEMSSENS u. G. J. M. VAN DER KERK, J. Organometal. Chem. 2, 279 (1964).
 - 7) E. MÜLLER, F. GÜNTER, K. SCHEFFLER u. H. FETTEL, Chem. Ber. 91, 2888 (1958).
 - 8a) L. C. WILLEMSSENS, Investigations in the Field of Organolead Chemistry, Schotanus en Jens, Utrecht 1965.
 - b) L. C. WILLEMSSENS, Organolead Chemistry, Internat. Lead and Zinc Research Organ., New York 1964.
 - c) L. C. WILLEMSSENS u. G. J. M. VAN DER KERK, Organolead Chemistry, Internat. Lead and Zinc Research. Organ., New York 1965.
 - 9a) L. C. WILLEMSSENS u. G. J. M. VAN DER KERK, J. Organometal. Chem. 2, 260 und 271 (1964).
 - b) W. DRENTH, M. J. JANSSEN, G. J. M. VAN DER KERK u. J. A. Vliegenthart, J. Organometal. Chem. 2, 265 (1964).
 - 10) H. GILMAN u. R. W. LEEPER, J. Org. Chem. 16, 466 (1951).
 - 11) L. C. WILLEMSSENS u. G. J. M. VAN DER KERK, Progress Report No. 25, Internat. Lead and Zinc Research Organ., Proj. LC-18 (1966).
 - 12) G. BÄHR u. F. LANGER, in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. XIII/7, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1975, S. 1.

- 13) V. G. KUMAR DAS u. P. R. WELLS, J. Organometal. Chem. 23, 143 (1970).
- 14) K. M. MACKAY u. R. WATT, Organometal. Rev. A4, 137 (1969).
- 15) P. G. HARRISON, in G. Wilkinson (Herausg.), Comprehensive Organometallic Chemistry, Bd. 2, S. 629, Pergamon Press, Oxford 1982.
- 16a) M. DRÄGER, The Formation of the Mixed Group IVB - Group IVB Element Bonds,
- b) M. DRÄGER u. N. KLEINER, The Formation of the Lead-Lead Bond,
in J. J. Zuckerman (Herausg.), Inorganic Reactions and Methods, Verlag Chemie, Weinheim (im Druck).
- 17) L. C. WILLEMSSENS u. G. J. M. VAN DER KERK, J. Organometal. Chem. 21, 123 (1970).
- 18) E. KRAUSE u. G. G. REIBAUS, Ber. dt. chem. Ges. 55, 888 (1922).
- 19) D. P. ARNOLD u. P. R. WELLS, J. Organometal. Chem. 111, 269 (1976).
- 20) H. GILMAN u. J. C. BAILIE, J. Amer. Chem. Soc. 61, 731 (1939).
- 21) F. HEIN u. A. KLEIN, Ber. dt. chem. Ges. 71, 2381 (1938).
- 22) M. H. HITCHEN, A. K. HOLIDAY u. R. J. PUDDEPHATT, J. Organometal. Chem. 184, 335 (1980).
- 23) E. O. FISCHER u. H. GRUBERT, Z. anorg. allg. Chem. 286, 237 (1956).
- 24) C. PANATTONI, G. BOMBIERI u. U. CROATTO, Acta. Cryst. 21, 823 (1966).
- 25) G. BÄHR u. G. ZOCHÉ, Chem. Ber. 88, 542 (1955).
- 26) W. T. GRUBB u. G. B. KISTIAKOWSKY, J. Amer. Chem. 72, 419 (1955).
- 27) R. J. H. CLARK, A. G. DAVIES u. R. J. PUDDEPHATT, Inorg. Chem. 8, 457 (1969).

- 28) P. A. BULLINER, C. O. QUICKSALL u. T. G. SPIRO, Inorg. Chem. 10, 13 (1971).
- 29) J. C. D. BRAND u. J. R. DAVIDSON, J. Chem. Soc. 1956, 15.
- 30) W. P. NEUMANN u. K. KÜHLEIN, Tetrahedron Lett. 1966, 3419.
- 31) F. HEIN, E. NEBE u. W. REIMANN, Z. anorg. allg. Chem. 251, 125 (1943).
- 32a) H. ZIMMER u. O. A. HOMBERG, J. Org. Chem. 31, 947 (1966).
b) G. SINGH, J. Org. Chem. 31, 949 (1966).
- 33) D. P. ARNOLD u. P. R. WELLS, J. C. S. Chem. Commun., 1975, 642.
- 34) V. G. KUMAR DAS, N. S. WENG u. L. H. GAN, J. Organometal. Chem. 157, 219 (1978).
- 35) G. BÄHR, Z. anorg. Chem. 253, 330 (1947).
- 36a) H. PREUT, H. J. HAUPT u. F. HUBER, Z. anorg. allg. Chem. 388, 165 (1972).
b) H. PREUT u. F. HUBER, Z. anorg. allg. Chem. 419, 92 (1976).
- 37) R. J. H. CLARK, A. G. DAVIES, R. J. PUDDEPHATT u. W. McFARLANE, J. Amer. Chem. Soc. 91, 1334 (1969).
- 38) E. AMBERGER u. R. HÖNIGSCHMID-GROSSICH, Chem. Ber. 99, 1673 (1966).
- 39) D. O. S. 1.901.030 (1969), Schering A.G., Erf. M. BUSCH-HOFF.
C. A. 73, 77395x (1970).
- 40) H. GILMAN u. F. W. MOORE, J. Amer. Chem. Soc. 62, 3206 (1940).
- 41) J. D. KENNEDY, W. McFARLANE u. B. WRACKMEYER, Inorg. Chem. 15, 1299 (1976).
- 42) E. KRAUSE u. O. SCHLÖTTIG, Ber. dt. chem Ges. 63, 1381 (1930).
- 43) P. R. AUSTIN, J. Amer. Chem. Soc. 53, 1548 (1931).
- 44) A. E. GODDARD, J. Chem. Soc. 1923, 1161.

- 45) M. LESBRE, J. SATGE' u. D. VOIGHT, Compt. Rend. 246, 594 (1958).
- 46) A. GOLDACH, Helv. Chim. Acta 14, 1436 (1931).
- 47) B. C. PANT u. W. E. DAVIDSOHN, J. Organometal. Chem. 39, 295 (1972).
- 48) J. D. KENNEDY, W. McFARLANE u. G. S. PYNE, J. Chem. Soc. Dalton 1977, 2332.
- 49) British Pat. 1936, 445813.
Chem. Zentralblatt 1936 II, 1287.
- 50) D. SIMON, Dissertation, Mainz 1982.
- 51) G. PLAZZOGNA, V. PERUZZO u. G. TAGLIAVINI, J. Organometal. Chem. 60, 229 (1973).
- 52) E. WIBERG u. H. BEHRINGER, Z. anorg. allg. Chem. 329, 290 (1964).
- 53) T. BIRCHALL u. J. P. JOHNSON, J. Chem. Soc. Dalton 1981, 69.
- 54) W. C. EICHELBERGER u. V. K. LA MER, J. Amer. Chem. Soc. 55, 3633 (1933).
- 55) L. C. WILLEMSSENS u. G. J. M. VAN DER KERK, J. Organometal. Chem. 15, 117 (1968).
- 56) C. TAMBORSKY, F. E. FORD, W. L. LEHN, G. J. MOORE u. E. J. SOLOSKI, J. Org. Chem. 27, 619 (1962).
- 57) R. E. DESSY u. P. M. WEISSMANN, J. Amer. Chem. Soc. 88, 5129 (1966).
- 58) E. J. BULTEN u. J. G. NOLTES, J. Organometal. Chem. 11, P19 (1968); Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 91, 1041 (1972).
- 59a) L. C. WILLEMSSENS u. G. J. M. VAN DER KERK, J. Organometal. Chem. 23, 471 (1970).
- b) J. KROON, J. B. HULSCHER u. A. F. PEERDEMAN, J. Organometal. Chem. 23, 477 (1970).
- 60) H. GILMAN u. T. C. WU, J. org. Chem. 18, 753 (1953).
- 61) G. CALINGAERT u. H. SOROS, J. Org. Chem. 2, 535 (1938).

- 62) P. R. AUSTIN, J. Amer. Chem. Soc. 53, 1548 (1931).
- 63) H. GILMAN u. J. D. ROBINSON, J. Amer. Chem. Soc. 51, 3112, (1929).
- 64) P. R. AUSTIN, J. Amer. Chem. Soc. 53, 3514 (1931).
- 65) A. POLIS, Ber. dt. chem. Ges. 20, 716 und 3331 (1887).
- 66) K. KÜHLEIN u. W. P. NEUMANN, Liebigs Ann. Chem. 702, 17 (1967).
- 67) H. GILMAN u. G. D. LICHTENWALTER, J. Amer. Chem. Soc. 80, 608 (1958).
- 68) G. WITTIG, Angew. Chem. 53, 241 (1940).
- 69) H. GILMAN, L. SUMMERS u. R. W. LEEPER, J. Org. Chem. 17, 630 (1952).
- 70) C. EABORN u. K. C. PANDE, J. Chem. Soc. 1961, 3715.
- 71) M. DRÄGER u. L. ROß, Z. anorg. allg. Chem. 460, 207 (1980).
- 72) F. GLOCKLING u. K. A. HOOTON, J. Chem. Soc. 1962, 3509.
- 73) W. P. NEUMANN u. B. SCHNEIDER, Angew. Chem. 76, 891 (1964).
- 74) E. KRAUSE u. R. POHLAND, Ber. dt. chem. Ges. 57, 532 (1924).
- 75) Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex, E. Merck, Darmstadt.
- 76) B. MATTSON u. E. CARBERRY, J. Chem. Educ. 50, 511 (1973).
- 77) M. J. VAICKUS u. D. G. ANDERSON, Org. Magn. Reson. 14, 278 (1980).
- 78a) D. DE VOS u. J. WOLTERS, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 97, 219 (1978).
- b) D. DE VOS, J. Organometal. Chem. 104, 193 (1976).
- 79) T. N. MITCHELL, J. GMEHLING u. F. HUBER, J. Chem. Soc. 1978, 960.
- 80) D. C. VAN BEELEN, A. E. J. VAN KAMPEN u. J. WOLTERS, J. Organometal. Chem. 187, 43 (1980).

- 81) H. G. KUIVILA, J. L. CONSIDINE, R. H. SARMA u. R. J. MYNOTT, J. Organometal. Chem. 111, 179 (1976).
- 82) E. BREITMAIER u. W. VOELTER, ¹³C-NMR Spectroscopy, Verlag Chemie, Weinheim 1974, S.70.
- 83) G. E. MACIEL u. J. L. DALLAS, J. Amer. Chem. Soc. 95, 3039 (1973).
- 84) R. J. H. CLARK, A. G. DAVIES, R. J. PUDDEPHATT u. W. McFARLANE, J. Amer. Chem. Soc. 91, 1334 (1969).
- 85) J. D. KENNEDY u. W. McFARLANE, J. Organometal. Chem. 80, C47 (1974).
- 86) W. McFARLANE, J. Organometal. Chem. 116, 315 (1976).
- 87) T. W. McDYER, R. D. CLOSSON, U.S. Pat. 2,571,987 (1951). C. A. 46, 3556i (1952).
- 88) J. D. ROBERTS, An Introduction to the Analysis of Spin-Spin-Splitting in High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectra, W. A. Benjamin Inc. , New York 1961.
- 89) H. GÜNTER, NMR Spectroscopy, John Wiley and Sons, Chichester 1980, S. 220 u. 325.
- 90) F. D. EVANS, J. Chem. Soc. 1959, 2003.
- 91) J. L. DEUTSCH u. S. M. POLING, J. Chem. Educ. 46, 167 (1969).
- 92) T. H. CRAWFORD u. J. SWANSON, J. Chem. Educ. 48, 382 (1971).
- 93) T. TANAKA, Organometal. Chem. Rev. A5, 1 (1970).
- 94) R. J. H. CLARK, A.G. DAVIES u. R. J. PUDDEPHATT, Inorg. Chem. 8, 459 (1969).
- 95) P. A. BULLINER, C. O. QUICKSALL u. T. G. SPIRO, Inorg. Chem. 10, 13 (1971).
- 96) D. H. WHIFFEN, J. Chem. Soc. 1956, 1350.
- 97) F. HÖFLER, u. E. BRANDSTÄTTER, Monatsh. Chem. 106, 893 (1975).
- 98) V. S. GRIFFITHS u. G. A. W. DERWISH, J. Mol. Spectroscopy 11, 81 (1963).

- 99) T. N. SRIVASTAVA u. S. N. BHATTACHARYA, Z. anorg. allg. Chem. 344, 102 (1966).
- 100) L. J. BELLAMY, The Infrared Spectra of Complex Molecules, Methuen and Co., London 1960, S. 17 u. f.
- 101) H. A. SZYMANSKI, Interpreted Infrared Spectra, Plenum Press, New York 1964, S. 231 u. f.
- 102) L. RÜSCH u. U. STARKE, Angew. Chem. 95, 572 (1983).
- 103a) H. GILMAN u. S. D. ROSENBERG, J. Amer. Chem. Soc. 74, 531 (1952).
- b) L. TAMBORSKI, F. E. FORD u. E. J. SOLOSKI, J. Org. Chem. 28, 181 (1963).
- 104) S. ADAMS, Diplomarbeit, Mainz 1983.
- 105) C. SVENSON, Lund/Schweden.
- 106) M. DRÄGER, Mainz.
- 107) P. MAIN, York/England, 1978.
- 108) G. SHELDRICK, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge/England, 1976.
- 109) W. R. BUSING, K. O. MARTIN u. H. A. LEVY, Oak Ridge/USA, 1964 (modifiziert und erweitert von M. DRÄGER, Mainz).
- 110) Cambridge Crystallographic Database, Crystallographic Data Centre, Cambridge/England, 1978.
- 111) H. PREUT, H.-J. HAUPT u. F. HUBER, Z. anorg. allg. Chem., 396, 81 (1973).
- 112) M. DRÄGER u. K. G. WALTER, Z. anorg. allg. Chem. 479, 65 (1981).
- 113) W. D. HOUNSHELL, D. A. DOUGHERTY, J. P. HUMMEL u. K. MISLOW, J. Amer. Chem. Soc. 99, 1916 (1977).
- 114) S. CALOGERO, P. GANIS, V. PERUZZO u. G. TAGLIAVINI, J. Organometal. Chem. 179, 145 (1979).
- 115) N. C. BAENZINGER, W. L. DUAX, J. Chem. Phys. 48, 2974 (1968).

- 116) J. A. M. PETERSE, u. J. H. PALM, Acta Cryst. 20, 147 (1966).
- 117) K. MISLOW, Acc. Chem. Res., 9, 26 (1976).
- 118) D. T. CROMER u. J. B. MANN, Acta. Cryst. A24, 321 (1968).
- 119) D. T. CROMER u. D. LIBERMAN, J. Chem. Phys. 53, 1891 (1970).
- 120) V. I. KORUNSKY, M. B. TARABAN, T. V. LESHINA, O. I. MARGORSKAYA u. N. S. VYAZANKIN, J. Organometal. Chem. 215, 179 (1981).

Lebenslauf

Name: Norbert Peter Kleiner

Geboren: 4. 9. 53 in Neustadt/Weinstraße

Eltern: Gebhard Kleiner, Gipsermeister
Ursula Kleiner, geb. Schmitt, Schneiderin

Staats-
angehörigkeit: deutsch

Familienstand: ledig

Schulen: 4. 60 bis 4. 64 Westschule in Neustadt/W.
4. 64 bis 5. 72 Leibniz-Gymnasium in Neustadt/W.
Abschluß: Abitur im mathematisch-naturwissen-
schaftlichen Zweig

Studium: 10. 72 Immatrikulation an der Johannes
Gutenberg-Universität Mainz im Fach Chemie
3. 75 Diplom-Vorprüfung
6. 77 mündliche Diplomprüfung
9. 77 bis 2. 79 Diplomarbeit bei Prof. Dr.
M. Dräger
5. 79 bis 1. 84 Anfertigung der vorliegenden
Dissertation bei Prof. Dr. M. Dräger

Berufliche
Tätigkeit: 5. 79 bis 9. 83 wissenschaftlicher Mitarbeiter
am Institut für Anorganische Chemie und Analy-
tische Chemie der Universität Mainz, beauftragt
mit der Betreuung der Versuche zur Vorlesung
anorganische Chemie und der Ausbildung von Stu-
denten in folgenden Praktika: allgemeine Chemie
(1. Semester), anorganische Chemie (2. Semester)
und präparative anorganische Chemie für Fortge-
schrittene (7. Semester)
4. 84 Betriebschemiker bei der Firma Kali-Chemie
AG, Werk Nienburg/Weser

